

ÜBER DIE SYNTHESE UND DIE POTENTIOMETRISCHE TITRATION
VON MODELLVERBINDUNGEN FÜR POLYMERE REDOXSISTEME

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Reiner Mölleken
aus Duisburg-Ruhrort

1969

Druck:
ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V
DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE
1 Berlin 33, Garystr. 45

ÜBER DIE SYNTHESE UND DIE POTENTIOMETRISCHE TITRATION
VON MODELLVERBINDUNGEN FÜR POLYMERE REDOXSISTEME

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Reiner Mölleken

aus Duisburg-Ruhrort



1. Gutachter: Prof. Dr. G. Manecke
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 7. 1969

Tag der Promotion:

29. SEP. 1969

Herrn Professor Dr. G. Manecke danke ich aufrichtig für den Themenvorschlag und für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes. Durch sein ständiges Interesse und viele wertvolle Ratschläge wurde die Arbeit wesentlich gefördert.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0110

Inhaltsübersicht

1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	2
3.	Spezieller Teil. - Synthese von Polykondensaten und Modellverbindungen auf der Basis von Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd.	3
3.1.	Polykondensate.	3
3.1.1.	Darstellung von chlormethylierten Monomeren zur Synthese von 2.5-verknüpften Polykondensaten.	4
3.1.2.	Darstellung von Polykondensaten.	6
3.2.	Versuche zur Darstellung von cyclischen Systemen	6
3.3.	Darstellung von Modellverbindungen.	9
3.4.	Potentiometrische Titration von Methylenbrücken enthaltenden Modellverbindungen.	13
3.4.1.	Redoxvorgang.	13
3.4.2.	Die potentiometrische Titration.	14
3.4.3.	Auswertung der Titrationskurven.	15
4.	Synthese von Polyhydrochinonsulfonamiden und niedermolekularen Modellverbindungen mit Sulfonamidbrücken.	18
4.1.	Polykondensate.	18
4.2.	Darstellung von Modellverbindungen.	20
4.2.1.	Synthese von geschützten Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Hydrochinonsulfonamiden	20
4.2.2.	Verhalten und Eigenschaften.	21
4.2.3.	Darstellung von Hydrochinonsulfonamiden.	22
4.2.4.	Chlorsulfonierungs- und Sulfonierungsversuche von monomeren Hydrochinonen.	23
4.2.4.1.	Chlorsulfonierung von Hydrochinonmonomethyläther	24

4.2.5.	Synthese von Hydrochinondisulfonamiden	25
4.2.6.	Reaktionen von 2.6-Bis-(chlorsulfonyl)-hydrochinon mit Anilin.	26
4.2.7.	Darstellung von Phenylsulfonylamino-substituierten Hydrochinonen.	28
4.2.8.	Dreikernige Hydrochinone mit Phenylsulfonylamino-Substituenten.	31
4.2.9.	Kondensationsreaktionen mit 2.6-Diamino-hydrochinon-4-benzoat.	33
4.2.10.	Kondensation von m-Benzoldisulfochlorid.	34
4.3.	Potentiometrische Titration.	35
4.3.1.	Redoxverhalten von Hydrochinonsulfonamiden	35
4.3.1.1.	Beschreibung des Lösungsmittelsystems.	35
4.3.1.2.	Charakterisierung des Systems Eisessig/ Ammoniumacetat.	36
4.3.1.3.	Meßelektrode.	37
4.3.1.4.	Auswertung der Titrationskurven.	38
4.3.2.	Redoxverhalten von Hydrochinonen mit Phenylsulfonylamino-Substituenten.	41
4.3.2.1.	Bivalente Systeme.	41
4.3.2.2.	Tetravalente Systeme.	42
4.3.2.3.	Redoxvorgang.	42
4.3.2.4.	Auswertung der Titrationskurven.	43
5.	Zusammenfassung.	45
6.	Experimenteller Teil.	52
6.1.	2.5-Bis-(chlormethyl)-hydrochinon (I)	52
6.2.	2.5-Bis-(chlormethyl)-3.6-dimethyl-p-benzo- chinon (II).	52
6.3.	4.4'-Bis-(chlormethyl)-2.2'.5.5'-tetramethoxy- biphenyl (III).	52

6.4.	Bi[4-chlormethyl — benzochinon-(2.5)] (IV)	53
6.5.	Polykondensate aus 2.5-Bis-(chlormethyl)-hydrochinon und Hydrochinon bzw. 2.5-Dimethyl-hydrochinon (V bzw. VI)	53
6.6.	2.6-Bis-(2-hydroxy-4-methyl-benzyl)-4-methoxyphenol (VII).	53
6.7.	2.2'-Dinitro-4.4'.5.5'-tetraäthoxy-diphenylmethan (VIII).	54
6.8.	2.5-Bis-(2.5-dimethoxy-4.6-dichlor-benzyl)-hydrochinondimethyläther (IX).	54
6.9.	2.5-Bis-(2.5-dihydroxy-4.6-dichlor-benzyl)-hydrochinon (X).	55
6.10.	2.5-Bis-[2.3.5-trichlor-chinon-(1.4)-yl-(6)-methyl]- 3.6-dimethyl-hydrochinondimethyläther (XIII).	55
6.11.	Polykondensat aus 2.5-Bis-(chlorsulfonyl)-hydrochinon und Hexamethylendiamin bzw. p-Phenylendiamin (XVII bzw. XVIII).	55
6.12.	1.4-Dimethoxy-N-phenyl-benzol-2-sulfonamid (XX).	57
6.13.	1.4-Diacetoxy-N-phenyl-benzol-2-sulfonamid (XXII).	57
6.14.	1.4-Dihydroxy-N-phenyl-benzol-2-sulfonamid (XXIV).	57
6.15.	N-(o-Chlorphenyl)-p-benzochinon-2-sulfonamid (XXXII).	58
6.16.	N-[1-Hydroxy-4-benzoyloxy-phenyl-(2)]-benzolsulfonamid (XXXIV).	58
6.17.	N-[1.4-Dihydroxy-phenyl-(2)]-benzolsulfonamid (XXXV).	60
6.18.	N-[p-Benzochinoyl-(2)]-benzolsulfonamid (XXXVI).	60
6.19.	1.4-Dimethoxy-N-(1-hydroxy-4-benzoyloxy-phenyl)-benzol-2-sulfonamid (XXXVII).	60
6.20.	1.4-Diacetoxy-N-(2-hydroxy-5-benzoyloxy-phenyl)-benzol-2-sulfonamid (XXXVIII).	61

6.21.	Verseifung von 1.4-Diacetoxy-N-(2-hydroxy-5-benzoyloxy-phenyl)-benzol-2-sulfonamid.	61
6.22.	5-Hydroxy-2-methoxy-benzolsulfochlorid (XLII).	62
6.23.	5-Acetoxy-2-methoxy-benzolsulfochlorid (XLIII).	62
6.24.	4-Acetoxy-1-methoxy-N-(p-chlorphenyl)-benzol-2-sulfonamid (XLIV).	62
6.25.	2.6-Bis-(chlorsulfonyl)-hydrochinon (XLV).	63
6.26.	1.4-Dihydroxy-N.N-diphenyl-benzol-2.6-disulfonamid (XLVI).	63
6.27.	1.4-Diacetoxy-N.N-diphenyl-benzol-2.6-disulfonamid (XLVII).	63
6.28.	2.6-Diamino-hydrochinon-4-benzoat (LI).	64
6.29.	Kondensation von 2.6-Diamino-hydrochinon-4-benzoat mit Benzolsulfochlorid bzw. p-Toluolsulfochlorid.	65
6.30.	Verseifung der Benzoessäureestergruppe.	65
7.	Potentiometrische Titration.	67
7.1.	Graphit-Elektrode.	67
7.2.	Molgewichtsbestimmung.	67
7.3.	Redoxkapazität.	67
8.	Literaturverzeichnis.	69

1. Einleitung

Der Inhalt dieser Arbeit sind die Synthese und die Untersuchung des Redoxverhaltens von niedermolekularen, molekular-einheitlichen Verbindungen, die als Modelle für polymere Redoxsysteme und damit für polymere Redoxharze dienen können.

Als Redoxharze bezeichnet man unlösliche, begrenzt quellbare, polymere Verbindungen, die mit einer sie umgebenden Phase zum Austausch von Elektronen und meist auch Protonen befähigt sind. Die Redoxkomponente kann entweder als Glied der Polymerenkette oder als Substituent der Kette vorliegen.

Präparativ lassen sich Redoxharze unter anderem durch Polymerisation vinylgruppenhaltiger Redoxsysteme ¹⁻⁵⁾, Polykondensation von bifunktionellen Monomeren ⁶⁻⁸⁾ oder durch Reaktion des Redoxsystems mit einem reaktionsfähigen Hochpolymeren ⁹⁻¹²⁾ darstellen.

Um das Redoxverhalten von Redoxpolymeren, die das p-Benzo-chinonsystem enthalten, zu untersuchen, wurden in zahlreichen Arbeiten niedermolekulare Modellverbindungen ¹³⁻¹⁵⁾ dargestellt. Sie zeigen teilweise den makromolekularen Verbindungen ähnliche Eigenschaften und besitzen weiterhin den Vorteil, daß man durch ihren bekannten und leicht zu verändernden Aufbau ihr Redoxverhalten systematisch und genau studieren kann.

Das Redoxverhalten beeinflussende Faktoren, wie z.B. Art, Anzahl und Stellung von Substituenten ¹³⁾, Verknüpfungsweise der Redoxseinheiten untereinander ^{13) 15)}, Länge der aliphatisch gesättigten Brücke ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, ...) ¹³⁾, Ringgröße (in Cyclophanen) ¹⁶⁾ usw., wurde an derartigen Modellen durch potentiometrische Titration und polarographisch erfolgreich untersucht.

Da sich gezeigt hat, daß das p-Benzochinonsystem schon in mittleren pH-Bereichen von Oxydationsmitteln wie Ce^{4+} und Fe^{3+} irreversibel oxydiert wird, wurde nach Möglichkeiten der Stabilisierung gesucht. Eine höhere Beständigkeit konnte man durch Einführung von Methylgruppen ^{17) 18)}, einseitige bzw. beidseitige Anellierung des p-Benzochinons ^{7) 19)} erreichen. Durch hohe chemische und thermische Stabilität zeichnen sich auch N-haltige, kondensierte Systeme, wie z.B. Pyrazolo-

chinone ²⁰⁾, aus. Weiterhin wurden in neuerer Zeit Redoxsysteme, in denen Hydrochinoneinheiten über Heteroatome bzw. -atomgruppen, wie etwa -NH- ²¹⁾ ²²⁾, -SO₂- ²³⁾ ²⁴⁾ und -S- ²⁴⁾, verknüpft sind, dargestellt und teilweise potentiometrisch untersucht.

2. Aufgabenstellung

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand zunächst darin, für die durch säurekatalysierte Kondensation von Hydrochinon, Phenol und Formaldehyd erhaltenen Polykondensations-Redoxharze ⁷⁾ in Fortsetzung der Diplomarbeit 2.5-verknüpfte Modellverbindungen darzustellen, die aus drei über Methylenbrücken verknüpften Hydrochinonkernen bestehen. An diesen Modellen sollte durch potentiometrische Titration neben dem Einfluß der 2.5-Verknüpfung auf das Redoxverhalten vor allem untersucht werden, ob durch Methylsubstitution des mittleren Hydrochinokerns und Chlorsubstitution der zwei äußeren Hydrochinokerne eine ausgeprägte Stufenbildung der Titrationskurven erreicht werden kann.

Von Interesse war es ferner, durch eine übersichtliche Synthese zu ausschließlich in 2.5-Stellung durch Methylenbrücken verknüpften Redoxharzen zu gelangen.

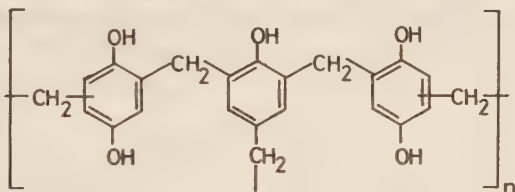
Schließlich erschien es interessant, neuartige, Sulfonamidbrücken enthaltende Redoxpolykondensate darzustellen. An geeigneten Modellverbindungen war durch potentiometrische Titration zu untersuchen, inwieweit die Sulfonamidbrücke das Redoxpotential und die Stabilität des p-Benzochinonsystems beeinflußt. Aus diesen Ergebnissen waren Aussagen über das Redoxverhalten der bisher nicht untersuchten Polyhydrochinon-sulfonamide zu erwarten.

3. Spezieller Teil

Synthese von Polykondensaten und Modellverbindungen auf der Basis von Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd

3.1. Polykondensate

Die durch säurekatalysierte Kondensation von Hydrochinon, Phenol und Formaldehyd dargestellten Polykondensations-Redoxharze ⁷⁾ lassen sich in ihrer Struktur durch folgendes idealisierte Formelbild wiedergeben:

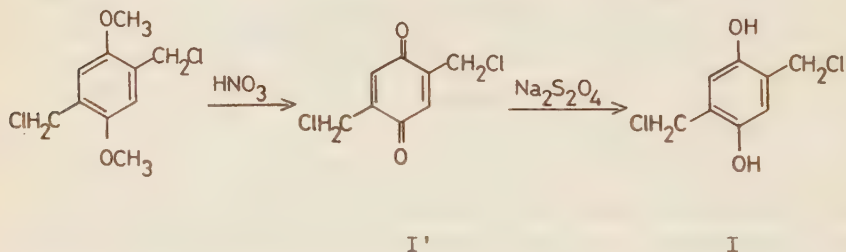


In kleinen Bereichen der polymeren Matrix sind allerdings auch Strukturen, in denen hauptsächlich Hydrochinoneinheiten miteinander verbunden sind, cyclische Anordnungen und neben den 2.6- auch 2.5-Verknüpfungen zu erwarten. Modellsubstanzen für die 2.6-Verknüpfung sind schon in zahlreichen Arbeiten ¹³⁾ eingehend untersucht worden. Um jetzt den Einfluß der 2.5-Verknüpfung auf das Redoxpotential und das chemische Verhalten zu untersuchen, sollten 2.5-verknüpfte Polykondensate dargestellt und deren Eigenschaften mit denen niedermolekularer, 2.5-verknüpfter Modellverbindungen verglichen werden.

Polykondensate, in denen Redoxseinheiten in 2.5-Stellung verknüpft sind, wurden z.B. von Lindsey durch Kondensation von 2.5-Bis-(chlormethyl)-hydrochinondimethyläther mit Hydrochinon und anschließender Entmethylierung erhalten ⁸⁾. Eine bequemere und übersichtlichere Synthese von Polykondensaten dieser Struktur besteht darin, von ungeschützten, chlormethylierten Hydrochinonen auszugehen und sie mit Hydrochinonen zu kondensieren.

3.1.1. Darstellung von chlormethylierten Monomeren zur Synthese von 2.5-verknüpften Polykondensaten

Ungeschützte, chlormethylierte Hydrochinone durch direkte Chlormethylierung nach den üblichen Methoden, z.B. mit HCl/Formaldehyd, Chlormethyläther usw., darzustellen, ist äußerst schwierig und führt praktisch immer sofort wegen der großen Kondensationsfreudigkeit derartiger Chlormethylverbindungen (stark aktivierende OH-Gruppen) in Gegenwart von starken Mineralsäuren zu unübersichtlicher Selbstkondensation. Zum Ziel führt dagegen die milde Reduktion des nach Schill ²⁵⁾ durch Oxydation mit konz. HNO_3 zugänglichen, chlormethylierten p-Benzochinons nach folgendem Schema:

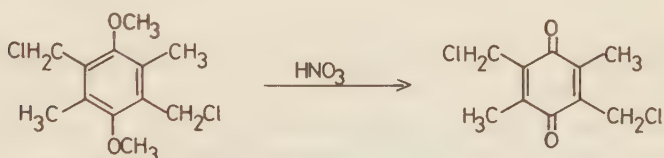


Ausgehend von 2.5-Bis-(chlormethyl)-chinon ²⁵⁾ wurde nach dieser Methode erstmalig das 2.5-Bis-(chlormethyl)-hydrochinon (I) dargestellt. Versuche, diese Verbindung durch Umkristallisation zu reinigen, schlugen fehl, da bei erhöhter Temperatur sofort Selbstkondensation eintrat und stets ein unlösliches, weißes Produkt ausfiel, das nicht näher charakterisiert wurde. Um zur analysenreinen Verbindung I zu gelangen, erwies es sich als günstig, von sehr reinem Chinon auszugehen und dieses in frisch destilliertem Äther zu reduzieren. Bei vorsichtigem Eindampfen des Äthers fiel dann sofort das saubere Hydrochinon an.

In den IR-Spektren lassen sich bei dem Chinon I' die Absorptionsbanden für die CH-Valenzschwingungen der $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe bei 2960, 2980 und 3030 cm^{-1} ablesen. Ferner kann für das Hydrochinon I das Auftreten einer OH-Bande bei 3450 cm^{-1} , einer Bande für aromatische Ringe bei 1540 cm^{-1} , das Fehlen der Carbonyl- bzw. der $=\text{C}=\text{C}-$ Bande (konjugiert mit $=\text{C}=\text{O}$) im

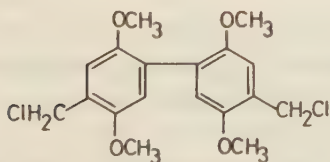
Bereich von $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ sowie das Fehlen der $\text{CH}_3\text{-O-}$ -Valenzschwingung der $\text{CH}_3\text{-O-}$ -Gruppe festgestellt werden. Zusammen mit den gut übereinstimmenden Ergebnissen der Elementaranalyse ist damit der einheitliche Verlauf der oben aufgeführten Reaktionsfolge und die Struktur des Hydrochinons I eindeutig bewiesen.

Um zu weiteren chlormethylierten Hydrochinonen zu gelangen, wurde nach obigem Verfahren 2.5-Bis-(chlormethyl)-3.6-dimethylhydrochinondimethyläther mit konz. HNO_3 in Eisessig zum 2.5-Bis-(chlormethyl)-3.6-dimethylchinon (II) oxydiert. Wahrscheinlich wegen der stark potentialsenkenden Eigenschaften der zwei Methylgruppen war es nicht möglich, diese Verbindung zum entsprechenden chlormethylierten, reinen Hydrochinon zu reduzieren.

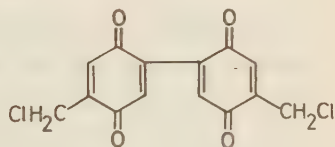


II

Ebenfalls nur bis zur Stufe des chlormethylierten Chinons gelang die Umsetzung von 4.4'-Bis-(chlormethyl)-2.2'.5.5'-tetramethoxy-biphenyl (III). Bei der Oxydation mit HNO_3 entstand das sehr stabile, in gelben Blättchen anfallende, in Äther unlösliche Bichinon (IV). Bei der Reduktion mit Natriumdithionit in acetonischer Lösung fiel ein nicht umzukristallisierendes Produkt an, das beim Erhitzen in Eisessig (in Suspension) mit sich selbst kondensierte.

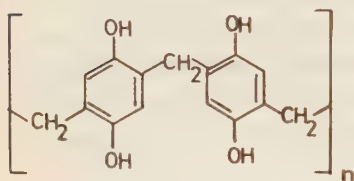


III

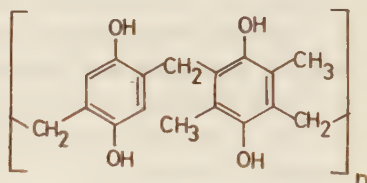


3.1.2. Darstellung von Polykondensaten

Löst man 2.5-Bis-(chlormethyl)-hydrochinon bei Zimmertemperatur in Eisessig und setzt äquimolare Mengen Hydrochinon bzw. 2.5-Dimethyl-hydrochinon zu, dann entstehen nach mehrstündigem Erwärmen auf 80°C die hellbraunen Polykondensate V und VI. Ein Zusatz von Dioxan verhindert ein vorzeitiges Ausfallen von niedermolekularen Einheiten.



V



VI

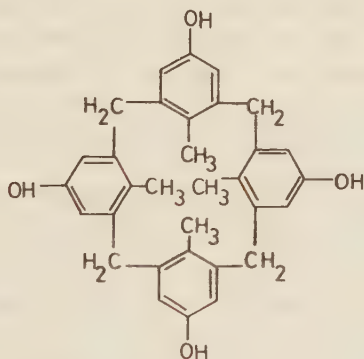
Die anfallenden Kondensate V und VI sind praktisch unlöslich in DMF und DMSO.

Zur Bestimmung ihrer Redoxkapazität wurden die Harze V und VI zunächst mit einer $\text{NH}_4\text{-Fe(III)-Sulfat-Lösung}$ in 2 n H_2SO_4 vorbehandelt und danach mit NaBH_4 in 1 n KOH reduziert. Nach Zersetzung des überschüssigen Borhydrids mit 2 n H_2SO_4 wurden die Harze mit einer $\text{NH}_4\text{-Fe(III)-Sulfat-Lösung}$ oxydiert und das gebildete Fe^{2+} mit einer 0,1 n KMnO_4 -Lösung bestimmt. Die Harze zeigten nach dreimaliger Erneuerung des Oxydationsmittels innerhalb von 24 Tagen eine Redoxkapazität von 13,5 (theoretisch 16,4) bzw. 13,6 (theoretisch 14,7) mVal/g.

3.2. Versuche zur Darstellung von cyclischen Systemen

Die Entstehung von cyclischen Systemen oder Bereichen in der polymeren Matrix ist bei der säurekatalysierten Kondensation von Hydrochinon, Phenol und Formaldehyd möglich. Sie beeinflussen damit auch die chemischen Eigenschaften und das Redoxverhalten derartig aufgebauter Polykondensate. Es sollte nun versucht werden, cyclische, niedermolekulare, Hydrochinoneinheiten enthaltende Modellverbindungen darzustellen,

um über diese Einflüsse genaue Angaben machen zu können. Zur Darstellung von cyclischen Systemen mit phenolischen Hydroxylgruppen (teilweise auch mit geschützten OH-Gruppen) sind mehrere Synthesewege möglich. So stellten Hayes et al.²⁶⁾ durch stufenweisen Aufbau eine p-Kresol-Einheiten enthaltende Vierkernverbindung dar und cyclisierten sie nach dem Verdünnungsprinzip zu dem entsprechenden Vierringsystem (Ausbeute ist nicht angegeben). Durch direkte Cyclisierung gelangen Niederl et al.²⁷⁾ (bestätigt durch Erdtmann et al.²⁸⁾ aus Acetaldehyd und Resorcin und Lindsey²⁹⁾ durch Kondensation von Veratrol, Formaldehyd und H_2SO_4 die Synthese von cyclischen Systemen. In einer Arbeit von Niederl³⁰⁾ wird die Kondensation von p-Kresol mit 2.6-Bis-(hydroxymethyl)-p-kresol beschrieben. Es sollen hierbei cyclische Produkte folgender Form entstanden sein:



Der Schmelzpunkt von $215^{\circ}C$ des erhaltenen Kondensats stimmt jedoch mit dem Schmelzpunkt des linearen Dreikerns überein. Die Darstellung erfolgte nach 2 Methoden.

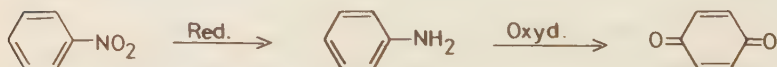
1. Kondensation von p-Kresol und 2.6-Bis-(hydroxymethyl)-p-kresol in Essigsäure unter Einleiten von HCl_{Gas} , Molverhältnis 1:1, 2. Schmelzkondensation dieser Verbindungen in Gegenwart von HCl_{Gas} , Molverhältnis 1:10.

Bei Versuchen, obige Methoden auf die Kondensation von p-Kresol mit 2.6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methoxy-phenol anzuwenden, konnten bei Kondensation in Eisessig (Molverhältnis 1:1) nur Polymere und bei der Schmelzkondensation ebenfalls nur eine analog aufgebaute Dreikernverbindung, 2.6-Bis-(2-

hydroxy-4-methyl-benzyl)-4-methoxy-phenol (VII), vom Schmelzpunkt $176 - 178^{\circ} \text{C}$, die durch den Einsatz von überschüssigem p-Kresol auch zu erwarten war, erhalten werden. Diese Ergebnisse machen es äußerst unwahrscheinlich, daß es sich bei dem Kondensationsprodukt von Niederl um ein cyclisches Vierkernsystem obiger Struktur handelt. Die bevorzugte Bildung von Ringsystemen bei der Kondensation von Resorcin und Acetaldehyd, die Niederl durchgeführt hat, läßt sich durch die günstigen sterischen Bedingungen (Ausbildung eines hochsymmetrischen Systems) und durch den stark ortho-dirigierenden Einfluß der OH-Gruppen erklären. Beide Bedingungen sollten auch auf die Kondensation von Hydrochinonmonomethyläther mit Acetaldehyd zutreffen.

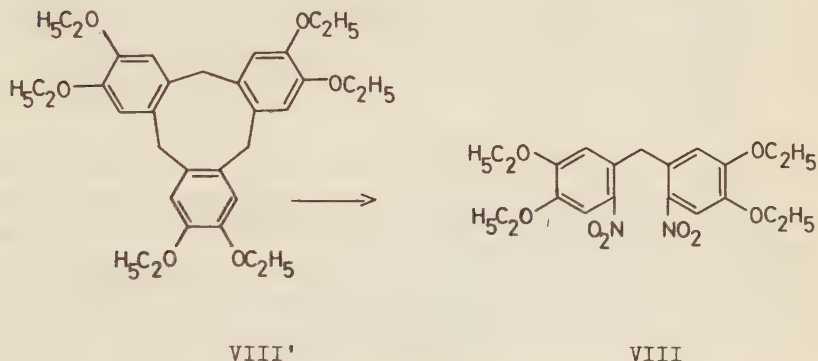
So wurde z.B. Hydrochinonmonomethyläther in Eisessig gelöst und innerhalb von 6 Stunden tropfenweise einer Lösung von Form- oder Acetaldehyd in H_2SO_4 konz./Eisessig unter Eiskühlung zugesetzt. Es resultierte ein Gemisch mit einem grossen Schmelzpunktsintervall. Weitere Kondensationen von Form- oder Acetaldehyd mit Hydrochinonmonomethyläther unter verschiedenen Reaktionsbedingungen führten zu keiner bevorzugten Bildung von Ringsystemen.

Die direkte Synthese von Ringsystemen aus Hydrochinonmonomethyläther und Formaldehyd war damit nach obigen Verfahren ohne komplizierte Trennung der anfallenden Gemische in tragbaren Ausbeuten nicht möglich. Es schien daher sinnvoll, zu versuchen, funktionelle Gruppen, wie z.B. $-\text{NO}_2$, einzuführen, über die die Darstellung eines Redoxsystems nach folgendem vereinfachten Schema zu erreichen war.



Dazu wurde zunächst der Vierring von Niederl (erhalten aus Resorcin und Acetaldehyd) ²⁷⁾ nachgearbeitet, acetyliert und mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in Acetanhydrid nitriert. Es entstand eine gelbe, in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Nitroverbindung. Der zu niedrige N-wert der Elementaranalyse läßt darauf schließen, daß es sich dabei um keine einheit-

liche Nitroverbindung handelt. Wegen der Schwerlöslichkeit des obigen Vierrings und des unübersichtlichen Verlaufs dieser Nitrierung wurde daher der Dreiring VIII' nach Lindsey ²⁹⁾ (erhalten aus Brenzcatechindiäthyläther, Formaldehyd und H_2SO_4) dargestellt und mit Acetanhydrid und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ nitriert.



Massenspektroskopische und NMR-Untersuchungen zeigten, daß selbst unter den verhältnismäßig milden Nitrierungsbedingungen eine glatte und praktisch quantitative Aufspaltung in den nitrierten Zweikern VIII eintrat. Dieser Vorgang läßt eventuell Rückschlüsse auf den oxydativen Abbau von Polykondensaten mit cyclischen Einheiten zu, da solche Einheiten zu bevorzugten Angriffspunkten des Abbaus werden können. Die Bildung einer cyclischen Nitroverbindung und damit eines cyclischen Redoxsystems war auf diesem Wege nicht zu erreichen.

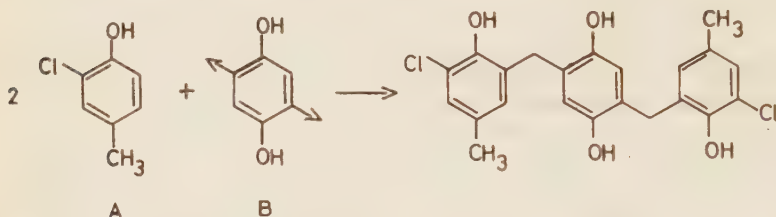
3.3. Darstellung von Modellverbindungen

Neben der Darstellung der entsprechend verknüpften Polykondensate sollten auch 2.5-verknüpfte Modellverbindungen dargestellt werden.

Allgemein lassen sich lineare Oligomere entweder durch schrittweisen Aufbau oder, wenn man zu höheren Oligomeren gelangen will, durch das Duplikationsverfahren ^{31) 32)}

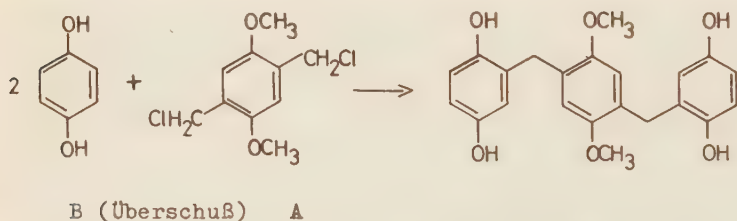
darstellen.

Der schrittweise Aufbau geht von einer eine Schutzgruppe (z.B. Cl) enthaltenden monofunktionellen Verbindung A und einer bifunktionellen Verbindung B aus.

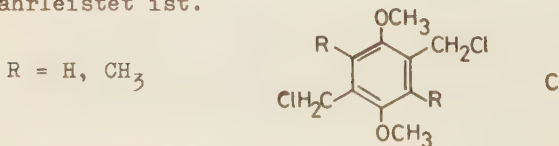


Nach Entfernung der Schutzgruppen ist der Dreikern einer weiteren Kondensation zugänglich.

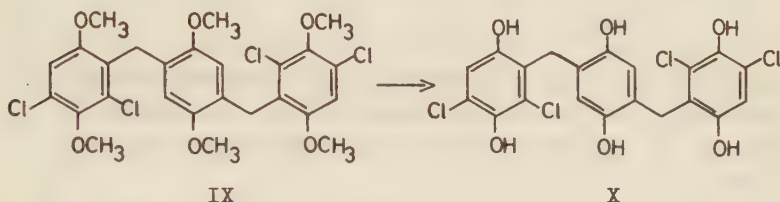
Bei dem Duplikationsverfahren wird eine bifunktionelle Verbindung A mit einem möglichst großen Überschuß einer zweiten bifunktionellen Verbindung B kondensiert.



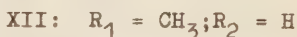
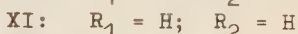
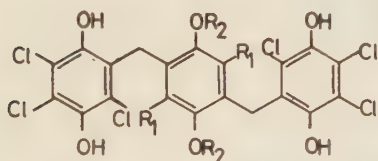
Voraussetzung ist, daß die Ausgangsverbindung A unter den angewendeten Reaktionsbedingungen noch keine Selbstkondensation eingeht. Um zu einheitlich aufgebauten, ausschließlich 2.5-verknüpften, dreikernigen Modellverbindungen zu gelangen, wurden deshalb OH-geschützte Chlormethylhydrochinone folgender Form C eingesetzt, bei denen durch die CH_3O -Schutzgruppe die Selbstkondensation unter den angewendeten Reaktionsbedingungen zurückgedrängt wird und eine übersichtliche Kondensation mit den Reaktionspartnern gewährleistet ist.



Erhitzt man eine Mischung aus 2.5-Bis-(chlormethyl)-hydrochinondimethyläther und 2.6-Dichlor-hydrochinondimethyläther unter Zusatz von ZnCl_2 auf 180°C , dann tritt unter HCl -Abspaltung Kondensation zu dem Hexaäther IX ein.

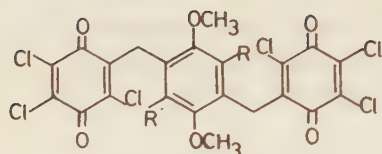


Bei der Entmethylierung mit Pyridinhydrochlorid bzw. BBr_3 in benzolischer Lösung wurden alle sechs CH_3O -Gruppen glatt gespalten und es resultierte das Hydrochinon X. Die Darstellung der Hydrochinone XI und XII aus den bereits beschriebenen Dimethyläthern XI' und XII' (Diplomarbeit) war auf direktem Wege durch Entmethylierung in einer Pyridinhydrochloridschmelze nicht möglich.



Schon bei Reaktionszeiten von 30 Minuten und Temperaturen bis 160°C setzte auch unter Reinststickstoff und unter Feuchtigkeitsausschluß Verkohlung der Dreikernverbindung ein.

Eine Entmethylierung mit BBr_3 in Lösungsmitteln wie Benzol, Chlorbenzol oder Methylenchlorid führte nicht zum Ziel, da die Verbindungen in diesen Lösungsmitteln teilweise unlöslich waren oder daß kurz nach Zugabe des BBr_3 ein schwerlöslicher Komplex aus BBr_3 und Hydrochinonäther ausfiel. Oxydierte man dagegen die Hydrochinone XI' und XII' zunächst mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Eisessig}$, dann waren die entstehenden Oxydationsprodukte XI'' (Diplomarbeit) und XIII in Benzol löslich und einer Entmethylierung mit BBr_3 zugänglich.

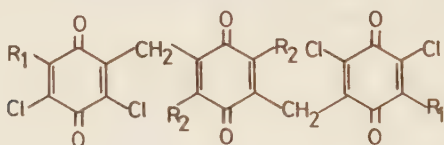


XI'': $R = H$

XIII: $R = CH_3$

Es entstanden so in guten Ausbeuten nach der Aufarbeitung und Behandlung mit Natriumdithionit (um die äußeren 2 Chinonkerne zu reduzieren) die hexavalenten Hydrochinone XI und XII.

Präparativ einfach waren die Chinone der Verbindungen X, XI und XII darzustellen. Bei $80 - 100^{\circ} C$ wurde die Lösung der Hydrochinone X, XI, XII in Eisessig portionsweise mit einer nicht zu verdünnten Lösung von wässrigem $K_2Cr_2O_7$ versetzt. Beim Abkühlen kristallisierten jeweils die Chinone XIV, XV und XVI aus.



XIV: $R_1 = H, R_2 = H$

XV: $R_1 = Cl, R_2 = H$

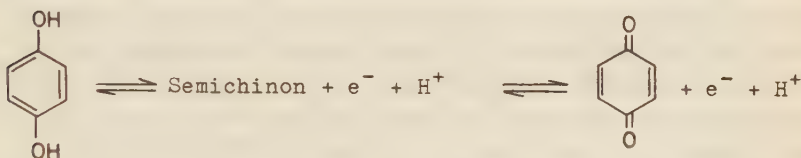
XVI: $R_1 = Cl, R_2 = CH_3$

Die IR-Spektren der hexavalenten Hydrochinone X, XI und XII zeigen im Bereich zwischen 1000 bzw. 1100 cm^{-1} keine Absorption mehr für die CH_3-O -Valenzschwingung der CH_3-O -Schutzgruppe, was den einheitlichen Verlauf der Entmethylierung der verätherten Ausgangsverbindungen IX, XI'' und XIII (CH_3-O -Absorptionsbanden der CH_3-O -Gruppen um 1050 cm^{-1}) unterstützt.

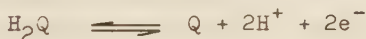
3.4. Potentiometrische Titration von Methylenbrücken enthaltenden Modellverbindungen

3.4.1. Redoxvorgang

Das Redoxsystem Hydrochinon-Chinon ist bivalent und reversibel. Der Redoxvorgang läßt sich durch folgende Schritte wiedergeben.



Aus dem Hydrochinon entsteht durch Oxydation unter Abgabe von 2 Elektronen und 2 Protonen über die Stufe des Semichinons das Chinon. Meist ist das Semichinon nur in sehr geringer Konzentration vorhanden und die beiden Stufen überlagern sich, so daß der Redoxprozess in einem einzigen bivalenten Schritt abzulaufen scheint.



Die Nernst'sche Gleichung für diesen Vorgang lautet:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Q}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{Q}]} = E_0' + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Ox.}]}{[\text{Red.}]}$$

Für die Gleichung der Titrationskurve erhält man dann:

$$E = E_0' + \frac{RT}{2F} \ln \frac{x}{a-x}$$

a = Anzahl der ml für vollständige Oxydation, x = jeweils verbrauchte ml Oxydationsmittel, E_m = Mittelpunktspotential, E_0 = Normalpotential. Wird $x = \frac{a}{2}$, entsprechend 50 % Oxydation, dann wird E_0' gleich dem Mittelpunktspotential.

3.4.2. Die potentiometrische Titration

Die Redoxpotentiale der in früheren Arbeiten beschriebenen zwei- und dreikernigen, bivalenten, tetravalenten und hexavalenten Redoxsysteme ¹³⁾ wurden potentiometrisch in einem Eisessig/Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis 1:1, pH 1,30 $\pm$ 0,02, 20° C) untersucht. Um zu vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen, sollten die 2.5-verknüpften, hexavalenten Dreikernverbindungen der vorliegenden Arbeit ebenfalls in einem Eisessig/Wasser-Gemisch vermessen werden. Die hier beschriebenen Verbindungen waren in diesem Gemisch praktisch unlöslich. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich ein Aceton/Eisessig/Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis 5:4:1), als Oxydationsmittel eine etwa 0,1 n Ammonium-Cer(IV)-nitrat-Lösung. Da reines Aceton (in Abwesenheit von Hydrochinon) sich als nicht beständig gegen Ammonium-Cer(IV)-nitrat ($E_0 = 1,4$ mV) erwies, was sich in der Änderung des Titors acetonhaltiger Maßlösungen bemerkbar machte, wurde zur Bereitung von beständigen Maßlösungen das Oxydationsmittel in einem Eisessig/Wasser-Gemisch (Volumenverhältnis 8:1) gelöst. Der Verbrauch der Maßlösung bei der Titration lag bei 2 ml (auf 100 - 150 ml Lösungsmittelgemisch), es war deshalb nur mit unterhalb der Fehlergrenze von ± 5 mV liegenden Einflüssen durch pH-Änderung während der Titration zu rechnen. Bei pH-Messungen der austitrierten Lösung stellten sich an der Glaselektrode keine reproduzierbaren Werte ein. Um trotzdem zu vergleichbaren Werten zu gelangen, wurde das Mittelpunktspotential von Hydrochinon in Eisessig/Wasser, Volumenverhältnis 1:1, pH 1,30, 20° C, $E_{m \text{ gem.}}$ als Bezugspunkt gewählt. Die experimentell ermittelte Differenz der Mittelpunktspotentiale von Hydrochinon in Eisessig/Wasser $E_{m \text{ gem.}}$ und in Aceton/Eisessig/Wasser (Volumenverhältnis 5:4:1, 20° C) $E'_{m \text{ gem.}}$ beträgt $E_{m \text{ gem.}} - E'_{m \text{ gem.}} = -80$ mV. Die entsprechenden Potentialdifferenzen von 2.6-Dichlorhydrochinon, Trichlorhydrochinon und 2.5-Dimethylhydrochinon betrugen ebenfalls $-80 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$.

3.4.3. Auswertung der Titrationskurven

Die hexavalenten Redoxsysteme 2.5-Bis-(2.5-dihydroxy-4.6-dichlor-benzyl)-hydrochinon (X), 2.5-Bis-(2.5-dihydroxy-3.4.6-trichlor-benzyl)-hydrochinon (XI) und 2.5-Bis-(2.5-dihydroxy-3.4.6-trichlor-benzyl)-3.6-dimethyl-hydrochinon (XII) unterscheiden sich in ihrem Kurvenverlauf (Abb. 1) wesentlich von den bivalenten und tetravalenten dreikernigen Redoxsystemen.

Abb. 1

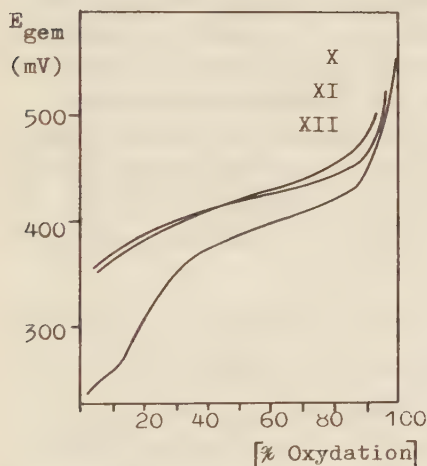


Abb. 1. Verlauf der Titrationskurven der hexavalenten Verbindungen X, XI, XII mit 0,01 n Ammoniumcer(IV)-nitrat-Lösung in Aceton/Eisessig/Wasser (5:4:1) bei 20°C, gemessen gegen die gesättigte kalomelelektrode.

Die Titrationskurven verlaufen erheblich steiler und zeigen einen mehr oder weniger ausgeprägten asymmetrischen Verlauf. Bemerkenswert ist hierbei, daß das zu der Verbindung X analog aufgebaute, 2.6-verknüpfte Dreikernhydrochinon 2.6-Bis-(2.5-dihydroxy-4.6-dichlor-benzyl)-hydrochinon ¹³⁾ bei der Titration in Eisessig/Wasser (V/V 1:1), pH 1,29 bis 1,31, 20° C, im Gegensatz zur Titration in Aceton/Eisessig/Wasser (V/V 5:4:1, 20° C) eine für so aufgebaute hexavalente Redoxsysteme charakteristische Stufenbildung in der Titrationskurve zeigt.

Bei Verbindung XII, bei der durch die zweifache Substitution des mittleren Hydrochinonkerns durch Methylgruppen das Mittelpunktspotential dieses Hydrochinonkerns, verglichen mit den Mittelpunktspotentialen der zwei äußeren,

chlorsubstituierten Hydrochinonkerne, über 100 mV auseinanderliegen, ist der Verlauf am steilsten und die Asymmetrie der Kurve zum Mittelpunktspotential E_{50}' am deutlichsten. Sie unterscheidet sich in ihrer Form kaum von den Titrationskurven der in früheren Arbeiten ¹³⁾ untersuchten hexavalenten Redoxsysteme. Eine von G. Manecke und H. J. Panoch dort beschriebene Auswertung des Kurvenverlaufs läßt sich in guter Annäherung anwenden. Hierzu wird die gesamte Titrationskurve in 2 sich überlappende tetravalente Teilstücke, bestehend aus je zwei bivalenten Einzelschritten, aufgeteilt und mittels der für symmetrische, tetravalente Redoxsysteme aufgestellten Gleichungen ausgewertet. Da durch die Überlappung der tetravalenten Teilstücke ein bivalenter Schritt zweimal bestimmt wird, läßt sich der gesamte Redoxvorgang durch 3 bivalente Teilsysteme wiedergeben. Die Mittelpunktspotentiale dieser 3 bivalenten Einzelschritte lassen sich mit den aus den Kurven abgelesenen Potentialen bei 16,7, 33,3, 50,0, 66,7 und 83,3 % Oxydation und den dazugehörigen Indexpotentialen $E_i'1 = E'_{33,3} - E'_{16,7}$;

$E_i'2a = E'_{50} - E'_{33,3} = E_i'2$; $E_i'2b = E'_{66,7} - E'_{50}$ und $E_i'3 = E'_{83,3} - E'_{66,7}$ berechnen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Potentiale $E_i'2a$ und $E_i'2b$

sollten theoretisch gleich sein, da sie dem gleichen Redoxvorgang entsprechen.

Betrachtet man die Mittelpunktspotentiale des mittleren Redoxsystems, also die Mittelpunktspotentiale E_1' der hexavalenten Dreikernverbindungen XII (438,3 mV), XI (553,1 mV) und X (550,3 mV), so sollte man nach den Erfahrungen bei der 2.6-Substitution erwarten, daß für die Verbindungen X und XI diese Werte mit den Mittelpunktspotentialen von einem Bis-(hydroxy-benzyl)-substituierten Hydrochinon, 628mV (E_o' von Hydrochinon in Eisessig/Wasser, V/V 1:1, pH 1,3, 20° C) minus 94 ± 4 mV (Potentialerniedrigung für zwei Hydroxybenzyl-Substituenten) = 534 ± 4 mV ¹³⁾ und für die Verbindung XII mit einem Dimethyl-bis-(hydroxy-benzyl)-substituierten Hydrochinonkern, 628 mV (E_o' von Hydrochinon in Eisessig/Wasser, V/V 1:1, pH 1,3, 20° C) minus 94 ± 4 mV (Potential-

Tabelle 1

Auswertung der Meßwerte der hexavalenten Dreikernverbindungen X, XI und XII (Titration in Aceton/Eisessig/wasser, 5:4:1 V/V, bei 20° C, gemessen mit der Pt-Elektrode gegen die gesättigte Kalomelelektrode).

Verb. Nr.	Potentiale E' (mV) bei 16,7 33,3 50 66,6 83,3 % Oxydation					Indexpotentiale E _i (mV)			
						E _{i1}	E _{i2a}	E _{i2b}	E _{i3}
XII	438	521	553	570	587	83	32	17	17
XI	552	575	591	606	622	23	16	15	16
X	549	571	592	615	638	22	21	23	23

E' = Potentiale umgerechnet auf Eisessig/Wasser (V/V 1:1, 20° C, pH 1,3) gegen die Normalwasserstoffelektrode.

Verb. Nr.	Gleichgewichtskonstanten der bivalenten Einzelschritte				Anteile der Zwischenstufe bei % Ox.	
	K ₁	K _{2a}	K _{2b}	K ₃	33 %	66 %
XII	4,99·10 ⁵	151,5	9,3	9,3	99,72	60,41
XI	32,2	7,3	5,5	7,3	85,02	57,40
X	26,7	22,0	32,2	32,2	72,08	85,02

Verb. Nr.	Mittelpunktpotentiale der bivalenten Einzelschritte			
	E' ₁	E' _{2a}	E' _{2b}	E' ₃
XII	438,3	552,6	555,9	584,0
XI	553,1	587,5	595,2	618,5
X	550,3	590,5	593,1	636,9

erniedrigung für zwei Hydroxybenzyl-Substituenten) minus 120 ± 7 mV (Potentialerniedrigung für zwei Methyl-Substituenten) = 414 ± 11 mV, übereinstimmen. Das trifft, wie obige Gegenüberstellung zeigt, annähernd zu.

4. Synthese von Polyhydrochinonsulfonamiden und niedermolekularen Modellverbindungen mit Sulfonamid-Brücken

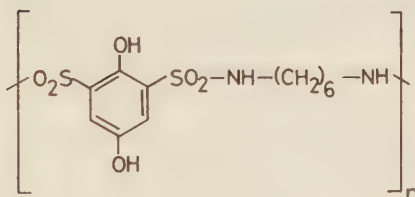
4.1. Polykondensate

Hochmolekulare, gemischt aromatisch-aliphatische Polysulfonamide lassen sich nach Sundet et al.³³⁾ und Kwolek et al.³⁴⁾ durch Grenzflächenkondensation in Wasser/Chloroform bzw. Methylenchlorid darstellen. In einer neuen Arbeit beschreiben Arnold et al.³⁵⁾ die Synthese von rein aromatischen Polysulfonamiden durch Lösungsmittelpolykondensation in Tetramethylsulfon. Diese sowohl gegen Säuren als auch Basen stabilen Polykondensate zeigen inhärente Viskositäten bis zu 0,19 in N.N-Dimethyl-acetamid.

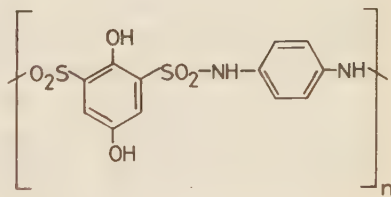
Um Hydrochinoneinheiten enthaltende Polysulfonamide mit möglichst hochmolekularen, unverzweigten Ketten aufzubauen, mußte ebenfalls ein Lösungsmittel gewählt werden, in dem sowohl das Polykondensat als auch das zunächst entstehende Diaminhydrochlorid genügend löslich waren. Fällt das Diaminhydrochlorid vorzeitig aus, dann kann die Base zur Weiterreaktion nicht mehr genügend rasch in Freiheit gesetzt werden und der schrittweise Einbau in das sich bildende Polymere ist nicht mehr gewährleistet. Da bei Polykondensationsreaktionen die Ausgangsverbindungen und auch das Lösungsmittel - zur Vermeidung von vorzeitigem Kettenabbruch - möglichst rein sein müssen, wurde dem relativ gut umzukristallisierenden und beständigen 2.6-Bis-(chlorsulfonyl)-hydrochinon (XLV) gegenüber dem unbeständigen, als Ausgangsverbindung ebenfalls dargestellten 2.6-Diamino-hydrochinon-4-benzoat der Vorzug gegeben. Nachteilig erwies sich dagegen die hohe Empfindlichkeit des Bissulfochlorids XLV gegen Wasser.

Durch Grenzflächenpolykondensation in Wasser/Chloroform zu brauchbaren Polykondensaten zu gelangen, mußte daher nach orientierenden Vorversuchen aufgegeben werden.

Die Lösungsmittelpolykondensation in Sulfolan erwies sich dagegen für die Reaktion von Diamin mit 2.6-Bis-(chlor-sulfonyl)-hydrochinon als geeignet. Dazu wurde das gereinigte, frisch destillierte Hexamethyldiamin bzw. das sublimierte p-Phenylendiamin unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Reinststickstoff in destilliertem Tetramethylensulfon gelöst und portionsweise mit aus trockenem Ligroin/Chloroform mehrfach umkristallisiertem Sulfochlorid bei 80°C umgesetzt. Die Reaktionszeiten betrugen bis zu 24 Stunden. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn 2.6-Dimethylpyridin als Protonenakzeptor eingesetzt wurde. Es resultierten die Polysulfonamide XVII und XVIII. Das osmometrisch in DMF bestimmte Molekulargewicht von Verbindung XVIII lag bei $\bar{M} = 3360$.



XVII



XVIII

Von dem Polykondensat XVII ließ sich wegen der geringen Löslichkeit in DMF kein Molgewicht mehr bestimmen. Hieraus muß geschlossen werden, daß das mittlere Molgewicht dieses Polykondensats höher als das des rein aromatischen Kondensats XVIII liegt.

Da sich gezeigt hat, daß die Chinonform Sulfonamidbrücken enthaltender Polykondensate obiger Struktur mit Wasser reagieren kann, war die lange Einstellzeiten erfordernde Bestimmung von Redoxkapazität und Redoxpotential nicht möglich.

Zur Untersuchung der Eigenschaften und Einflüsse der $\text{SO}_2\text{-NH-}$ Substitution auf das Redoxverhalten des p-Benzochinon-Systems in derartig aufgebauten Systemen wurden niedermole-

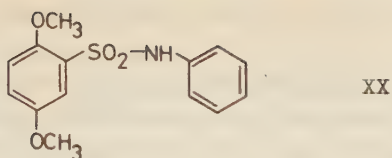
kulare Modellsubstanzen, in denen Hydrochinon einfach bzw. zweifach durch $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}$ -Gruppen substituiert ist, dargestellt und potentiometrisch untersucht. Parallel hierzu wurden die isomeren $\text{R}-\text{SO}_2-\text{NH}$ -substituierten Hydrochinone dargestellt und ebenfalls potentiometrisch untersucht, um den Einfluß einer derartigen Umkehrung der $-\text{SO}_2-\text{NH}$ -Gruppierung auf das Redoxverhalten festzustellen.

4.2. Darstellung von Modellverbindungen

Zur Synthese von N-substituierten Sulfonamiden sind sehr vielfältige Wege möglich ³⁶⁾. Die einfachste Methode besteht in der Umsetzung von Sulfochloriden mit Aminen in Gegenwart von anorganischen oder organischen Protonenakzeptoren, wobei die Auswahl der organischen Protonenakzeptoren allerdings entscheidend sowohl die Ausbeute als auch die Bildung von Nebenprodukten beeinflusst. Die Kondensation von aromatischen Aminen mit aromatischen Sulfochloriden verläuft in Gegenwart reaktionsfähiger OH-Gruppen, wie etwa in Aminohydrochinon, nicht mehr einheitlich. Es war also notwendig, bei der Darstellung von Hydrochinonsulfonamiden von CH-geschützten Hydrochinonaminen bzw. -sulfochloriden auszugehen.

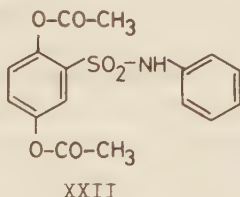
4.2.1. Synthese von geschützten Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Hydrochinonsulfonamiden

Da Methoxygruppen im allgemeinen auch schon unter verhältnismäßig milden Bedingungen mit Pyridinhydrochlorid in Gegenwart von wenig Eisessig ²⁴⁾ abgespalten werden können, wurde zunächst 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid dargestellt und für die Kondensation zu einem einfach aufgebauten Zweikern eingesetzt. 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid war durch direkte Chlorsulfonierung von Hydrochinon mit Chlorsulfonsäure zugänglich ²⁴⁾ und wurde mit Anilin in Äther/Triäthylamin zu 1.4-Dimethoxy-N-phenyl-benzol-2-sulfonamid (XX) kondensiert.



4.2.2. Verhalten und Eigenschaften

Schmilzt man den Dimethyläther XX in Gegenwart von Essigsäure bei 130 - 160° C mit Pyridinhydrochlorid, dann läßt sich das sich bildende Hydrochinon nur durch anschließende Zugabe von Acetanhydrid als Diacetylderivat (XXII) isolieren, das dann schon mit verdünnter HCl/Äthanol zum entsprechenden freien Hydrochinon verseift werden kann.



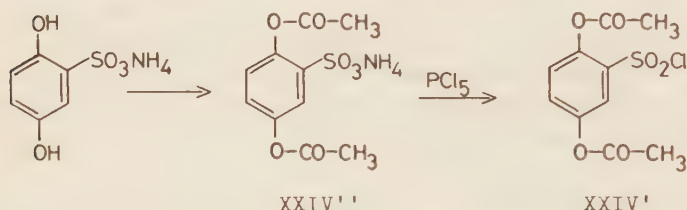
Im IR-Spektrum von Verbindung XXII traten im Gegensatz zu Verbindung XX Carbonylbanden im Bereich zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} auf.

Bei Versuchen, mit BBr_3 in benzolischer Lösung die Methoxygruppe abzuspalten, konnten nur in Wasser leicht lösliche Spaltprodukte festgestellt werden.

Da auf Grund dieser Ergebnisse die Darstellung des freien Hydrochinonsulfonamids, ausgehend von der Dimethoxyverbindung XX, nur über die Zwischenstufe des Acetylderivats XXII möglich war, erschien es einfacher, bei weiteren Synthesen von Hydrochinonsulfonamiden direkt acetylgeschützte Ausgangsverbindungen einzusetzen.

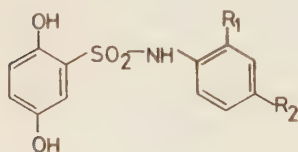
4.2.3. Darstellung von Hydrochinonsulfonamiden

Als acetylierte Ausgangsverbindung wurde nach einer modifizierten Methode von M.E. Hultquist ³⁹⁾ 2.5-Diacetoxy-benzol-sulfochlorid (XXIV') dargestellt. Hierzu ließ man überschüssiges Hydrochinon mit Amidosulfonsäure in der Schmelze bei 180° C reagieren, wobei Kondensation zu Hydrochinon-ammoniumsulfonat eintrat. Das äußerst leicht in wasser lösliche Sulfonat zeigte nach dem Umkristallisieren aus wasser einen Schmelzpunkt von 220 - 225° C (Lit. ³⁹⁾ 200 - 205° C).



Die Acetylierung dieses Sulfonats mit Acetanhydrid in Pyridin ergab das Diacetylderivat XXIV'' vom Schmelzpunkt 146 bis 148° C (Lit. keine Angabe), das vorteilhafter vor der weiterreaktion isoliert und in CCl_4 mit PCl_5 zum Sulfochlorid XXIV' (Schmelzpunkt 103 - 105° C ³⁹⁾) chloriert wurde.

Die Kondensation mit Anilin, o- und p-Methyl- und o- und p-Chlor-anilin in Pyridin führte nach einer modifizierten Methode von M.E. Hultquist ³⁹⁾ zunächst zu den acetylgeschützten Sulfonamiden, die als Rohprodukte eingesetzt mit verdünnter NaOH unter O_2 -Ausschluß glatt die Hydrochinone XXIV - XXVIII lieferten.



- | | | |
|---------|----------------------|---------------------|
| XXIV: | $R_1 = \text{H};$ | $R_2 = \text{H}$ |
| XXV: | $R_1 = \text{CH}_3;$ | $R_2 = \text{H}$ |
| XXVI: | $R_1 = \text{H};$ | $R_2 = \text{CH}_3$ |
| XXVII: | $R_1 = \text{Cl};$ | $R_2 = \text{H}$ |
| XXVIII: | $R_1 = \text{H};$ | $R_2 = \text{Cl}$ |

Die Umsetzung des Sulfochlorids XXIV' in Gegenwart von Pyridin durfte bei nicht zu hoher Temperatur ($< 20^\circ \text{C}$) vorgenommen werden, da bekannt ist ³⁶⁾, daß das Säurechlorid leicht

aufspaltend auf den Pyridinkern unter Bildung von Glutacondialdehyd einwirkt, der dann mit den Aminen zu roten Farbstoffen reagiert, welche die Aufarbeitung der gewünschten Sulfonamide äußerst schwierig gestalten.

Durch Acetylierung des Hydrochinons XXIV mit Acetanhydrid/Pyridin entstand die Diacetylverbindung XXII, die auch aus der Dimethoxyverbindung XX durch entmethylierende Acetylierung (siehe Seite 21) dargestellt werden kann (identische IR-Spektren und Schmelzpunkte).

Die Oxydation der Hydrochinone XXIV - XXVIII zu den entsprechenden Chinonen XXIX - XXXIII erfolgte mit wäßriger $K_2Cr_2O_7$ -Lösung von $0^\circ C$ in verdünntem Eisessig. Die Chinone fielen sofort kristallin an und mußten wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser schnell abfiltriert und aus Benzol/Ligroin umkristallisiert werden. Derartige Chinone mit Substituenten, die das Redoxpotential erhöhen ($-SO_2-R$, $-NO_2$, $-CN$), sind als charakterisierte Substanzen bisher nur in wenigen Beispielen beschrieben worden ⁴⁰).

Im IR-Spektrum des Chinons XXIX traten folgende charakteristische Banden auf: $-NH-$ 3300 cm^{-1} ; $C-H$ 3070 cm^{-1} ; $-CO$ 1665 cm^{-1} ; Aryl- 1590 cm^{-1} ; $-SO_2-NH-$ 1350 cm^{-1} und 1160 cm^{-1} .

4.2.4. Chlorsulfonierungs- und Sulfonierungsversuche von monomeren Hydrochinonen

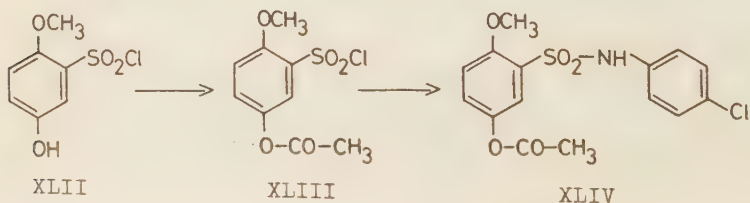
Um den Einfluß von Substituenten im Hydrochinonkern auf das Redoxpotential von Hydrochinonsulfonamiden zu untersuchen, sollten substituierte Ausgangsverbindungen dargestellt werden. Bei der Herstellung von substituierten Hydrochinonsulfonamiden war es naheliegend, zunächst festzustellen, ob monomere, substituierte Hydrochinone einer direkten Chlorsulfonierung oder der Reaktion mit Amidosulfonsäure zugänglich waren.

Für diese Umsetzungen schienen Toluhydrochinon, 2,5-Dimethylhydrochinon und Trichlorhydrochinon geeignet zu sein. Bei der Reaktion mit Amidosulfonsäure in der Schmelze bei

160 - 180° C war es bei keinem dieser Hydrochinone möglich, die entsprechenden Sulfonate zu isolieren. Schon bei Temperaturen von 150° trat unter NH_3 -Bildung Zersetzung ein. Anders war der Verlauf der direkten Chlorsulfonierung dieser drei Hydrochinone. In reiner Chlorsulfonsäure oder auch in inerten Lösungsmitteln wie Methylenchlorid oder Chloroform trat Chlorierung zu gemischten Chlorhydrochinonen ein. Im Falle des Trichlorhydrochinon entstand einheitliches Tetrachlorhydrochinon, das als Chinon durch Elementaranalyse charakterisiert wurde. Bei keinem der eingesetzten Hydrochinone konnte eine Chlorsulfonierung beobachtet werden.

4.2.4.1. Chlorsulfonierung von Hydrochinonmonomethyläther

Da bei der Chlorsulfonierung von substituierten Hydrochinonen mit Chlorsulfonsäure Chlorierung eintritt, bei unsubstituiertem Hydrochinon die 2.6-Bis-(chlorsulfonyl)-Verbindung und bei Hydrochinondimethyläther dagegen das Mono- und das Disulfochlorid (in 2.5-Stellung) ²⁴⁾ gebildet wird, sollte die Chlorsulfonierung von Hydrochinon und substituierten Hydrochinonen mit der von Hydrochinonmonomethyläther verglichen werden. Man stellt hierbei fest, daß bei Einsatz eines vielfachen Überschusses an Chlorsulfonsäure bei der Chlorsulfonierung des Hydrochinonmonomethyläthers unerwartet das Monosulfochlorid entsteht, obwohl durch eine CH_3O -Gruppe eine Erleichterung der Substitution ²⁴⁾ eintreten und die Bildung eines Disulfochlorids wie beim Hydrochinon begünstigen sollte. Die Acetylierung des Sulfochlorids XLII mit Acetylchlorid führte zum Acetylderivat XLIII und bei Kondensation mit p-Chlor-anilin in Äther/Triäthylamin zum 4-Acetoxy-1-methoxy-N-(p-chlorphenyl)-benzol-2-sulfonamid (XLIV).

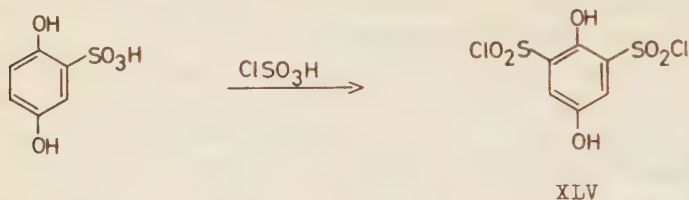


Das NMR-Spektrum (in CDCl_3) von Verbindung XLII ist mit der angegebenen Struktur vereinbar. $\tau = 6,35$ (breites s, 1H, OH), $\tau = 6,01$ (s, 3H, OCH_3), $\tau = 2,99$ (dd, 1H, $J = 9$ bzw. 0,8 Hz), $\tau = 2,80$ (dd, $J = 9$ bzw. 2,8 Hz, 1H, aromat. H), $\tau = 2,56$ (dd, $J = 2,8$ bzw. 0,8 Hz, 1H, aromat. H).

4.2.5. Synthese von Hydrochinondisulfonamiden

Mit zwei Sulfonamidgruppen ($-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}$) substituierte Hydrochinone können über das bereits beschriebene 2.6-Bis-(chlor-sulfonyl)-hydrochinon XLV dargestellt werden. Dieses Disulfochlorid wird nach Litvay⁴⁴⁾ durch Eintragen von Hydrochinon in einen etwa 20-fachen Überschuß an Chlorsulfonsäure dargestellt. Die Aufarbeitung gestaltet sich insofern schwierig, als das Disulfochlorid zunächst als grau-grüne Schmiere anfällt und entgegen den Angaben bei Litvay sich ausgesprochen schlecht aus Schwefelkohlenstoff umkristallisieren läßt. Die mehrstündige Extraktion des Rohprodukts im Soxhlet lieferte nur wenige Milligramm Substanz. Als geeignet erwies sich die Reinigung und das Umkristallisieren des auf einem Tonteller völlig getrockneten Produkts aus einem Chloroform/Ligroin-Gemisch. Im Tiefkühlschrank kristallisierte das Disulfochlorid danach in sehr gut ausgebildeten Kristallen aus, die den von Litvay⁴⁴⁾ angegebenen Schmelzpunkt von $113 - 114^\circ \text{C}$ hatten. Um diese unübersichtliche Chlorsulfonierung zu kontrollieren, den 20-fachen Überschuß zu verringern und möglicherweise als Zwischenprodukt das Monosulfochlorid des Hydrochinons zu fassen, blieb die Möglichkeit, die überschüssige Chlorsulfonsäure durch P_2O_5 , H_3PO_4 , NaCl oder Thionylchlorid als wasserbindende Reagenzien zu ersetzen und so das Gleichgewicht zugunsten der Sulfochloridbildung zu verschieben. Es konnte aber mit keinem dieser Zusätze eine Verbesserung erzielt werden. Bei den meisten Ansätzen wurde dagegen die Sulfochloridbildung völlig zurückgedrängt. Sogar wenn man von Hydrochinonsulfonsäure ausgeht, um zu dem entsprechenden

Sulfochlorid zu gelangen, konnte erst wiederum mit einem großen Überschuß an Chlorsulfonsäure eine Chlorsulfonierung erreicht werden, die dann sofort zum Disulfochlorid führte.



Die Acetylierung mit reinem Acetylchlorid lieferte nach mehrstündigem Erwärmen die Diacetylverbindung XLVIII, die nach häufigem Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin in feinen Nadelchen kristallisierte und bei 151 - 155° C (Lit. 139 bis 142° C) schmolz. Trotz des verhältnismäßig großen Schmelzpunktsintervalles und der Diskrepanz zu der Literaturangabe bestätigten massenspektroskopische, NMR- sowie IR-Untersuchungen die Einheitlichkeit, das Molgewicht und die 2.6-Disubstitution. Die 2.6-Disubstitution ist insofern bemerkenswert, als bei der Chlorsulfonierung des Hydrochinondimethyläthers das 2.5-Disulfochlorid ²⁴⁾ entsteht.

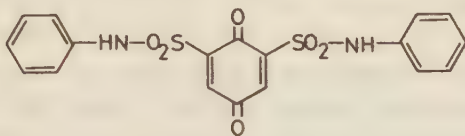
Das NMR-Spektrum von Verbindung XLVIII ist aufgrund der Nicht-Äquivalenz der beiden -OCOCH₃-Reste nur mit der 2.6-Disubstitution vereinbar. (In CDCl₃): τ = 7,61 (s, 3H, -OCOCH₃), τ = 7,54 (s, 3H, -OCOCH₃), τ = 1,81 (s, 2H, arom. H).

Auch bei der Reaktion von Amidosulfonsäure mit Hydrochinon im Molverhältnis 2:1 soll eine 2.5-Disubstitution zum Hydrochinonammoniumdisulfonat ⁴⁵⁾ erfolgen. Diese Verbindung wurde nachgearbeitet, konnte aber weder mit Benzoylchlorid noch mit Pyridin oder DMF/Acetanhydrid wegen der Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln verestert und damit nicht zu einem Disulfochlorid umgesetzt werden.

4.2.6. Reaktionen von 2.6-Bis-(chlorsulfonyl)-hydrochinon mit Anilin

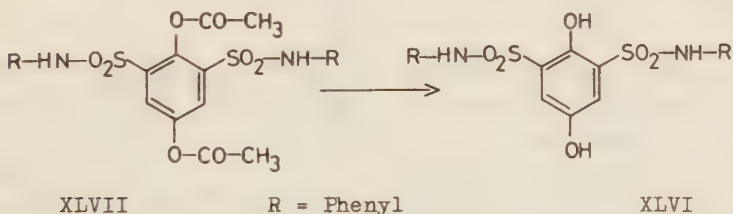
Nach Litvay ⁴⁴⁾ sollen bei der Reaktion von 2.6-Bis-(chlorsulfonyl)-hydrochinon (XLV) mit 4 Äquivalenten Anilin in

ätherischer Lösung bräunliche Kristallblättchen entstehen, die aus verdünntem Eisessig umkristallisiert einen Schmelzpunkt von $116 - 120^{\circ} \text{C}$ zeigen. Litvay nimmt an, daß es sich bei diesen Blättchen um das Chinon XLVI' handelt.



XLVI'

Bei eigenen Versuchen entstand bei der Kondensation des Disulfochlorids XLV mit Anilin in Äther oder durch Verseifen von 1.4-Diacetoxy-N.N-diphenyl-benzol-2.6-disulfonamid (XLVII) mit 2 n NaOH das Hydrochinon XLVI. Erst die Oxydation mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Eisessig}$ lieferte ein tiefrotes Oxydationsprodukt mit einem für Chinone charakteristischen IR-Spektrum. (Auftreten einer Carbonylbande im Bereich um 1600 cm^{-1}).



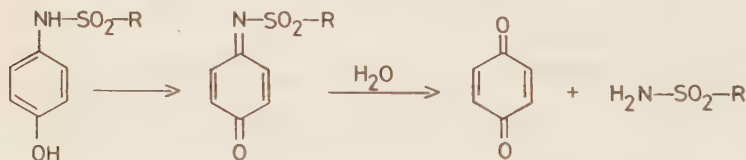
Die oben erwähnte einfache Bildung des Chinons XLVI' nach Litvay konnte nicht beobachtet werden. Die zweifache Substitution durch $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}$ -Gruppen am Hydrochinon (stark potentialhebend) und zum anderen die Wasserempfindlichkeit der Chinonform machen eine derartige Chinonbildung und die Umkristallisation des Chinons aus verdünnter Essigsäure unwahrscheinlich. Im IR-Spektrum des Oxydationsproduktes von XLVI treten die Banden für die $-\text{NH}$ -Valenzschwingung bei 3220 cm^{-1} , die Carbonyl-Bande im Bereich von 1600 cm^{-1} und die $-\text{SO}_2-\text{NH}$ -Banden bei 1150 und 1350 cm^{-1} auf. Da weiterhin im Absorptionsbereich für OH-Bindungen weitere Banden auftreten, kann eine Bildung eines Hydroxychinons nicht ausgeschlossen werden. Das reine Chinon XLVI' konnte nicht

isoliert werden.

4.2.7. Darstellung von Phenylsulfonylamino-substituierten Hydrochinonen

Bei den bisher dargestellten Verbindungen wurde bei der potentiometrischen Titration (Kapitel 4.3.1.) durch die $-SO_2-NH-R$ -Substitution gegenüber dem unsubstituierten p-Benzochinon eine Erhöhung des Mittelpunktpotentials und gleichzeitig eine geringe Hydrolysebeständigkeit der Chinonform gegenüber Wasser festgestellt. Es war nun interessant, welches Redoxverhalten bei den isomeren, Phenylsulfonylamino-substituierten Hydrochinonen zu erwarten war. Dazu sollten zunächst einfach substituierte Phenylsulfonylaminohydrochinone dargestellt werden.

Da nun bekannt ist, daß bei p-Hydroxy-substituierten Sulfonamiden folgender Form nach R. Adams und J.H. Locher ⁴¹⁾



mit Bleitetraacetat eine Oxydation zu p-Chinonsulfonimiden eintritt (die mit heißem Wasser zu p-Chinon und z.B. Benzolsulfonamid bei $R = \text{Phenyl}$ hydrolysieren), war es interessant, ob bei o-Hydroxy-substituierten Sulfonamiden der Form:

ebenfalls eine Oxydation zu o-Chinon-

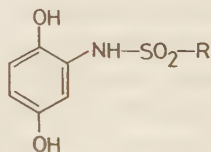
sulfonimiden eintreten kann. Eine

geeignete Ausgangsverbindung für

$-NH-SO_2-R$ -substituierte Hydrochinone

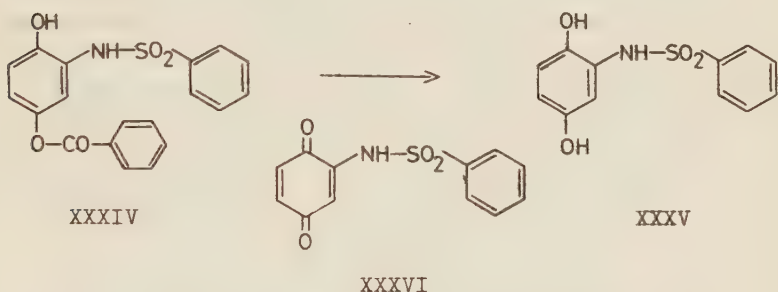
wäre Aminohydrochinondiacetat (freies Aminohydrochinon konnte nicht eingesetzt

werden, da bei der Kondensation mit Sulfochloriden neben der Sulfonamidbildung auch eine unerwünschte Esterbildung zu erwarten war). Versuche, diese Verbindung darzustellen, scheiterten an der Empfindlichkeit der entsprechenden Nitroverbindung gegen Reduktionsmittel wie $Al-Hg$, Fe oder



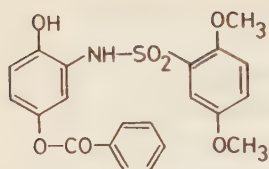
Natriumdithionit, die bei Nitrobrenzcatechindiacetat eine Reduktion zum Amin bewirkten.

Als geeignet erwies sich Aminohydrochinonmonobenzoat ⁴¹⁾, das mit Benzolsulfochlorid in Äther/Triäthylamin oder, in etwas schlechteren Ausbeuten, in Aceton/Pyridin ⁴²⁾ zu N-[1-Hydroxy-4-benzoyloxy-phenyl-(2)]-benzolsulfonamid kondensierte. Die anschließende Verseifung mit HCl/Äthanol führte zum Hydrochinon XXXV. Die Oxydation bei 0° C mit FeCl₃ in Äthanol/Wasser ergab N-[p-Benzochinonyl-(2)]-benzolsulfonamid (XXXVI).

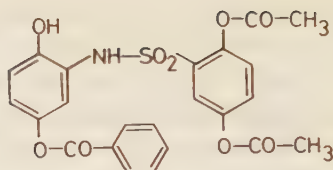


Eine o-Oxydation konnte nicht beobachtet werden. Dies schließt nicht aus, daß bei substituierten Sulfonamiden obiger Struktur eine Oxydation zu o-Chinonimiden eintreten kann.

Das Chinon XXXVI erwies sich als wesentlich hydrolysebeständiger als die -SO₂-NH-R-substituierten Chinone XXIX bis XXXIII. Bei dem ähnlich aufgebauten, durch Kondensation von 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid und Aminohydrochinonmonobenzoat in Äther/Triäthylamin wie Hydrochinon XXXV dargestellte 1.4-Dimethoxy-N-(1-hydroxy-4-benzoyloxy-phenyl)-benzol-2-sulfonamid (XXXVII) konnte bei der Verseifung mit Äthanol/HCl kein einheitlich schmelzendes Hydrochinon erhalten werden.

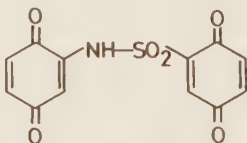


XXXVII



XXXVIII

Ausgehend von 1.4-Diacetoxy-N-(2-hydroxy-5-benzoyloxy-phenyl)-benzol-2-sulfonamid (XXXVIII) sollte versucht werden, ein tetravalentes Zweikernhydrochinonsulfonamid darzustellen (Darstellung ähnlich wie Hydrochinon XXXV). Diese Verbindung schien besonders interessant, da durch die sowohl potentialhebende wie potentialsenkende Wirkung der Sulfonamidbrücke auf das Redoxpotential der zwei Hydrochinonkerne die Ausbildung einer ausgeprägten Stufe in der Titrationskurve dieser Verbindung zu erwarten war. Wie schon bei dem Sulfonamid XXXVII traten bei der Verseifung des Sulfonamids XXXVIII ebenfalls unerwartete Schwierigkeiten auf. Bei der Behandlung mit verdünnter NaOH unter Reinststickstoff oder auch mit $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ /Äthanol verlief die Verseifung der Schutzgruppen nicht einheitlich. Nur jeweils aus den Ansätzen mit $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ /Äthanol konnten kleine Mengen eines Chinons isoliert werden, dem nach Auswertung des IR-Spektrums (Fehlen von -CO-Ester-Banden) und der Elementaranalyse die Struktur des tetravalenten Chinons zukommt.



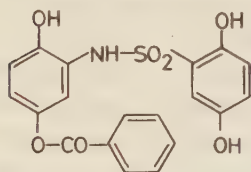
XXXIX

Dieses Ergebnis veranlaßte nun eine weitere Untersuchung der Verseifungsbedingungen für die Verbindung XXXVIII.

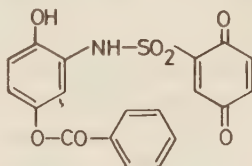
Benzoesäureester können bevorzugt mit Aceton/ H_2SO_4 gespalten werden ⁴³⁾. Diese Methode sollte daher auch auf die Verseifung des Sulfonamids anwendbar sein. Bei verschiedenen

Ansätzen mit Säurekonzentrationen zwischen 20 und 45 % an H_2SO_4 konnte in geringer Ausbeute eine Verbindung isoliert werden, die einen scharfen Schmelzpunkt von $164 - 165^\circ \text{C}$ zeigte und sich zu einem Chinon oxydieren ließ. Dieselben Ergebnisse ergaben in weit besseren Ausbeuten schonendere Verseifungen mit verdünnter HCl und Alkohol.

Massenspektroskopische, NMR- und IR-Aufnahmen sowie die Elementaranalyse stimmten mit der Struktur des folgenden Sulfonamidhydrochinons (XLI) überein. Übereinstimmend damit wäre auch die Bildung des Chinons XL. Das massenspektroskopisch bestimmte Molekulargewicht dieser Verbindung entspricht dem theoretischen Wert.



XLI



XL

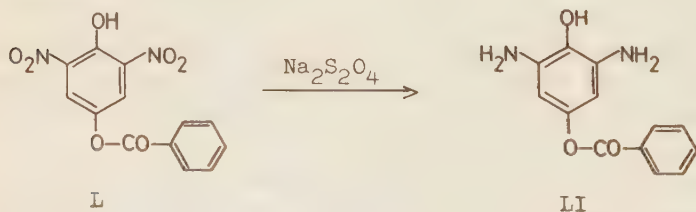
Das NMR-Spektrum von Verbindung XLI weist im Aromatenprotonen-Bereich $\tau = 1,7 - 3,7$ ein komplexes Signal, daneben 3 weitere breite Signale bei $\tau = 0,7$, $\tau = 0,55$ bzw. $4,53$ aus, die NH bzw. OH-Protonen entsprechen könnten. Das Verhältnis der austauschbaren zu den nichtaustauschbaren Protonen beträgt 4:11, was sich in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur befindet.

Wie in dem späteren Kapitel über die potentiometrische Titration gezeigt werden soll, zeigt diese Verbindung jedoch ein mit dieser Struktur schwer erklärbares Redoxverhalten.

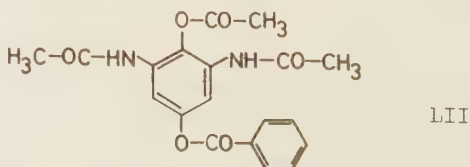
4.2.8. Dreikernige Hydrochinone mit Phenylsulfonylamino-Substituenten

Bei der einfachen Substitution von Hydrochinon durch den $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}$ -Rest war gegenüber der $-\text{SO}_2-\text{R}$ -Substitution eine Zunahme der Hydrolysebeständigkeit der Chinonform beobachtet

worden. Da dieses Verhalten auch bei Bis-NH-SO₂-R-substituierten Hydrochinonen zu erwarten war, bestand die Aufgabe darin, geeignete Ausgangsverbindungen darzustellen, die sich für den Aufbau von Dreikernverbindungen eigneten. Von schon beschriebenen Verbindungen schien besonders 2,6-Dinitrohydrochinonmonoacetat bzw. -diacetat interessant. Es gelang jedoch nicht, diese Verbindungen schonend mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel oder mit einer wäßrigen Natriumdithionit-Lösung zu den entsprechenden Aminoverbindungen zu reduzieren. Bei der Reduktion traten stets tiefrote Produkte auf. Anders verhielt sich der Monobenzoessäureester von 2,6-Dinitrohydrochinon. Bei Zugabe einer wäßrigen Lösung von Natriumdithionit zu einer äthanolischen oder acetonischen Lösung der Dinitroverbindung L bei 70 bzw. 50° C entfärbte sich die Reaktionsmischung völlig. Die schonende Aufarbeitung (bei Erhitzen der Mischung trat sofort eine tiefrote Färbung auf, die bei weiterer Zugabe von wäßrigem Natriumdithionit nicht mehr rückgängig gemacht werden konnte) ergab graue Kristallblättchen von 2,6-Diaminohydrochinon-4-benzoat (LI), die aus Äthanol/Wasser in Gegenwart von etwas Natriumdithionit und unter Stickstoffatmosphäre rein weiß auskristallisierten.

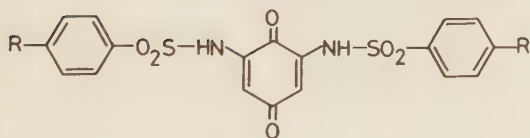
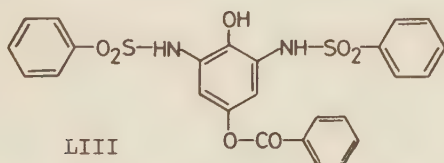


Im Exsikkator konnte das Diamin LI einige Tage aufbewahrt werden. An der Luft trat nach mehreren Stunden Braunfärbung auf. Die Acetylierung ergab die völlig beständige Triacetylverbindung vom Schmelzpunkt 165 - 166° C.



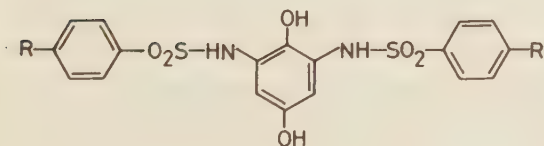
4.2.9. Kondensationsreaktionen mit 2.6-Diamino- hydrochinon-4-benzoat

Orientierende Kondensationsversuche der Diaminoverbindung LI mit Sulfochloriden zeigten, daß in Lösungsmitteln wie Äther, Aceton oder Chloroform in Gegenwart von organischen Basen (Pyridin, Lutidin) keine einheitliche Reaktion erfolgte. Es war daher notwendig, in völlig trockenem Pyridin unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoff-Schutzatmosphäre die Reaktion mit Benzolsulfochlorid und p-Toluolsulfochlorid durchzuführen. Trotz großer Vorsichtsmaßnahmen kann bei dieser Reaktion die Entstehung von farbigen Nebenprodukten nicht vermieden werden, was sich auf die Ausbeute und die Aufarbeitung nachteilig auswirkt. Zur Verseifung ließen sich die Rohprodukte einsetzen. Durch Erhitzen mit $\text{HCl}_{\text{konz.}}$ /Äthanol spalteten sich die Ester (im Gegensatz zu den Beobachtungen bei zweikernigen Sulfonamidbenzoaten) leichter in die entsprechenden Hydrochinone. Zur Reinigung wurden vorteilhafter zunächst die Chinone LVI und LVII dargestellt. Diese ließen sich dann mit Äther/Natriumdithionit-Wasser zu den Hydrochinonen LIV und LV reduzieren. Von Verbindung LIV wurde eine Probe des Benzoylderivates LIII gereinigt und charakterisiert.



LVI: R = H

LVII: R = CH_3

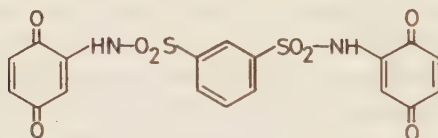


LIV: R = H

LV: R = CH_3

4.2.10. Kondensation von m-Benzoldisulfochlorid mit 2-Amino-hydrochinon-4-benzoat

Wie schon die Kondensationsbedingungen des Diamins LI mit Benzolsulfochlorid zeigte, ist bei der Darstellung von Dreikernverbindungen mit einer Abnahme der Reaktionsbereitschaft in organischen Lösungsmitteln zu rechnen. Diese Tendenz war auch bei der Reaktion von m-Benzoldisulfochlorid mit 2-Amino-hydrochinon zu verzeichnen. Nur in einer Ausbeute von ca. 23 % konnte bei der Kondensation in reinem Pyridin und anschließender Verseifung mit HCl/Äthanol das Hydrochinon LVIII' und nach Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ /Eisessig das Chinon LVIII erhalten werden.



LVIII

IR-Spektren:

Das Hydrochinon LIV zeigt folgende charakteristische Banden. Valenzschwingungen für -OH bei 3480 cm^{-1} , NH- bei 3230 cm^{-1} , $-SO_2$ bei 1320 und 1160 cm^{-1} und eine Aromatenbande bei 1620 cm^{-1} . Im Bereich der Carbonylabsorption zwischen 1620 und 1800 cm^{-1} treten keine Banden auf. Das Chinon LVI zeigt Banden für -NH bei 3260 cm^{-1} , für aromat. -CH- bei 3060 cm^{-1} , für -CO bei 1680 und 1650 cm^{-1} und für $-SO_2-NH-$ bei 1360 und 1160 cm^{-1} .

4.3. Potentiometrische Titration

4.3.1. Redoxverhalten von Hydrochinonsulfonamiden

4.3.1.1. Beschreibung des Lösungsmittelsystems

Die potentiometrische Titration von Methylenbrücken enthaltenden Modellsystemen für die von G. Manecke ⁷⁾ in früheren Arbeiten dargestellten Redoxharze und für die in Kapitel 4.3.2. aufgeführten Phenylsulfonylamino-substituierten Hydrochinone wurde in einem Eisessig/Wasser-Gemisch (1:1, 20° C, pH = 1,30) mit $K_2Cr_2O_7$ als Oxydationsmittel durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Titrations sind damit direkt vergleichbar. Bei der potentiometrischen Titration von $-SO_2R$ ($R = \text{Phenyl, } -NH-C_6H_5$)-substituierten Hydrochinonen zeigte sich nun, daß allgemein in wasserhaltigen Lösungsmittelgemischen keine Messung dieser Hydrochinone durchzuführen war. Durch den stark potentialhebenden und den auf den Phenylkern stark positivierenden ($-I$ -Effekt) Einfluß der $-SO_2R$ -Gruppierung steigt die Reaktionsfähigkeit derartig substituierter Chinone gegenüber Wasser ⁴⁶⁾, die sich während der Titration in wasserhaltigen Lösungsmitteln durch ein ständig fallendes Potential bemerkbar macht. Eine experimentelle Bestimmung der reversiblen Redoxpotentiale durch kontinuierliche potentiometrische Titration war daher nur zu erwarten, wenn Reversibilität des Redoxsystems an den Meßelektroden und gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte durch ein genau definiertes und leicht kontrollierbares System aus Lösungsmittel und Titriermittel gegeben war. Die Auswahl für ein geeignetes System war nun insofern beschränkt, als weder Wasser noch ein rein organisches Lösungsmittel wie Acetonitril, DMF, DMSO oder Pyridin in Frage kamen. Letztere organische Lösungsmittel waren deswegen ungeeignet, da vor allem durch die systematischen polarographischen Untersuchungen von Peover ¹⁵⁾ bekannt war, daß in solchen Lösungsmitteln die von ihm untersuchten Chinone zwei gut ausgebildete Stufen zeigten. Daraus mußte geschlossen werden, daß der Redoxvorgang in zwei aufeinanderfolgenden

Einelektronen-Schritten abläuft:



und somit mit dem Redoxvorgang in protonenhaltigen Lösungsmitteln (wie Eisessig) nicht direkt zu vergleichen ist. Die zweite Stufe von $\text{Semichinon}^- + e^- \rightleftharpoons \text{Chinon}$ wird außerdem als irreversibel gefunden ⁴⁷⁾, wenn in DMSO polarographiert wird. Mit ähnlichen Schwierigkeiten war damit auch bei der potentiometrischen Titration in diesen Lösungsmitteln zu rechnen. Für die in unserem Arbeitskreis ⁴⁸⁾ dargestellten $-\text{SO}_2-\text{R}$ -substituierten Hydrochinone erwies sich dagegen wasserfreier Eisessig (Merck, p.a.) als hervorragend geeignet. Die geringe Eigenleitfähigkeit wurde durch den Zusatz eines Leitsalzes erhöht. Die besten Ergebnisse wurden mit Eisessig erzielt, der 0,2 m an Ammoniumacetat war. Als wochenlang völlig titerbeständiges Oxydationsmittel wurde Bleitetraacetat in Eisessig eingesetzt. Bisher konnten $-\text{SO}_2-\text{R}$ -substituierte p-Benzochinone durch kontinuierliche potentiometrische Titration nur in den Fällen durchgeführt werden, in denen im Chinonkern zusätzlich potentialsenkende Substituenten vorhanden waren. In den einzigen systematischen Arbeiten (Spinner et al. ²³⁾) werden bei allen vermessenen Hydrochinonsulfonen nicht die theoretischen Werte (bei 20° C 13,8 mV ⁴⁹⁾) der Indexpotentiale erreicht. Je nach Anwesenheit weiterer Substituenten wurden stark unterschiedliche Werte für die Potentialerhöhung durch den $-\text{SO}_2-\text{R}$ -Substituenten (43 - 132 mV in 80 %iger Essigsäure) gefunden. Demnach spielt bei allen mit der diskontinuierlichen Titrations-technik vermessenen Hydrochinonsulfonen eine Zersetzung der oxydierten Form eine Rolle.

4.3.1.2. Charakterisierung des Systems Eisessig/Ammoniumacetat.

Da die Mittelpunktspotentiale der Hydrochinon/Chinon-Systeme stark pH-abhängig sind, darf sich während der Titration der pH-Wert nicht ändern und muß jeweils für das eingesetzte

Lösungsmittelgemisch bestimmt werden. Für das System Eisessig/Wasser (V/V 1:1) kann mit Hilfe einer Meßkette (Glaselektrode/Kalomелеlektrode) der pH-Wert bei 20° C zu $1,30 \pm 0,02$ bestimmt werden. Für Eisessig/Wasser-Gemische mit steigender Konzentration an Eisessig wird die Bestimmung von pH-Werten mit Hilfe der Glaselektrode wegen der unbekannten Größe der Aktivitätskoeffizienten problematisch. Von Michaelis et al. wurde noch in Eisessig/Wasser (V/V 9:1) ein pH-Wert von 0 bestimmt. Um das vorliegende System Eisessig/Ammoniumacetat zu charakterisieren und vor allem um während der Titration eine pH-Änderung feststellen zu können, wurde mit einer Meßkette (Glaselektrode/Thalamidelektrode) der "pH-Wert" dieses Systems bestimmt ²⁴). Bei 20° C wurde ein "pH-Wert" von $1,70 \pm 0,02$ gefunden. Der zunächst im Verhältnis zu Eisessig/Wasser (V/V 1:1) überraschend hohe pH wird erklärlich, wenn man mit Hilfe des MWG den Einfluß der $[AcO^-]$ -Konzentration auf den pH-Wert überlegt.

Mit

$$K = \frac{[AcO^-] [H^+]}{[AcOH]} \quad \text{und} \quad [AcOH] \approx \text{konst.}$$

erhält man

$$[AcO^-] [H^+] = K \cdot \text{konst.}$$

und durch Umrechnung auf dekadische Logarithmen für den pH-Wert:

$$pH = \log [AcO^-] - \log K.$$

Mit zunehmender $[AcO^-]$ -Konzentration muß demzufolge auch der pH-Wert größer werden.

4.3.1.3. Meßelektrode

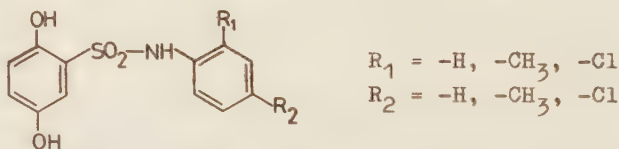
Die für die Redoxmessung als Meßelektrode übliche Pt-Elektrode ist bei den hier untersuchten Systemen in rein organischen Lösungsmitteln oder auch in reinem Eisessig empfindlich gegen äußere Einflüsse, wie Art des Oxydationsmittels und des Redoxsystems. Dies bedingt sowohl erheblich längere Einstellzeiten als auch nicht mehr zu vernachlässigende Unterschiede an den verschiedenen Meßstellen einer Doppel-

meBelektrode. Es wurde daher in neuerer Zeit nach Meßelektroden gesucht, die sowohl in rein organischen Lösungsmitteln als auch in hohen Potentialbereichen sich schnell und genau einstellen. In polarographischen Arbeiten ^{50) 51)} werden zunehmend wachsimprägnierte Graphitelektroden, Kohlenstoff-Pasten-Elektroden oder andersartige Graphitelektroden erfolgreich als MeBelektroden eingesetzt. In unserem Arbeitskreis ⁴⁸⁾ wurde daher versucht, eine Graphit ^{+) -}Elektrode für die potentiometrische Bestimmung von Redoxsystemen, vor allem in den Systemen Eisessig/Ammoniumacetat, einzusetzen. Es zeigte sich, daß bei der Graphitelektrode die Einstellungsgeschwindigkeit (bis ca. 2 Minuten) und die Reproduzierbarkeit der Meßwerte (± 2 mV) denen der Pt-Elektrode weit überlegen waren.

^{+) Graphit EK586, Ringsdorf-werk, Bad Godesberg.}

4.3.1.4. Auswertung der Titrationskurven

Die bivalenten Redoxsysteme XXIV - XXVIII (Tabelle 3) der allgemeinen Form



in denen Hydrochinon durch den $-SO_2-NH-R$ -Rest ($R = \text{Phenyl, TolyI, Chlorphenyl}$) substituiert ist, gemessen in den oben erwähnten Lösungsmittelsystemen, zeigen ein Mittelpunktspotential von $E_0' = 689 \pm 3$ mV. Dies bedeutet gegen das Mittelpunktspotential des unsubstituierten Hydrochinons ($E_0' = 581$ mV, gemessen im gleichen Lösungsmittelsystem) eine Erhöhung von 108 ± 3 mV. Der Einfluß von Methyl- bzw. Chlorsubstitution des benachbarten Phenylkerns liegt demnach unter 4 mV (siehe Tabelle 3). Bei Verbindung XLVI tritt durch die zweifache Substitution des Hydrochinons durch die $-SO_2-NH-C_6H_5$ -Gruppierung eine Erhöhung um 183 mV ein. Dies

entspricht annähernd dem doppelten Betrag des bei der einfachen Substitution beobachteten Wertes.

Wie in Kapitel 4.2.7 schon erwähnt wurde, zeigt Verbindung XLI gegenüber den bisher gut übereinstimmenden Ergebnissen ein außergewöhnliches Redoxverhalten. Obwohl die Struktur des Hydrochinons XLI und des Chinons XL durch die Ergebnisse der Elementaranalyse, IR-, NMR- und Massenspektroskopie als gesichert gelten darf, zeigt diese Verbindung anstatt der auf Grund der $\text{SO}_2\text{-NH-R}$ -Substitution erwarteten Erhöhung ein Mittelpunktspotential von $E_o' = 468,5 \text{ mV}$, was gegen das unsubstituierte Hydrochinon eine Erniedrigung von $112,5 \text{ mV}$ bedeutet. Da weiterhin bei der potentiometrischen Titration 2 Äquivalente Maßlösung verbraucht wurden, kann kein einfaches bivalentes System mehr vorliegen. Eine Deutung des Redoxvorgangs konnte nicht erreicht werden.

Um die mit der Graphitelektrode in dem System Eisessig/Ammoniumacetat gemessenen Werte zu prüfen, wurde das stabile, bivalente Hydrochinon LV als Vergleichssubstanz herangezogen. Es wurde für diese Verbindung ein Mittelpunktspotential von $E_o' = 480 \text{ mV}$ gefunden. Daraus läßt sich für die Erniedrigung des Mittelpunktspotentials des Hydrochinons LV durch die zweifache Tolylsulfonylamino-Substitution ein Wert von 101 mV berechnen. Dieser Wert ist praktisch identisch mit dem in Eisessig gefundenen Wert von 102 mV bei der analog aufgebauten Verbindung LIV.

Diese hohe Übereinstimmung beweist gleichzeitig eindeutig die Leistungsfähigkeit der Graphitelektrode in dem neu eingesetzten, wasserfreien Medium Eisessig/Ammoniumacetat. Die Auswertung der Titrationskurven der untersuchten Modellsubstanzen hat weiterhin aufgezeigt, daß die Stellung der Sulfonamidbrücke auf das Redoxverhalten und die Stabilität des p-Benzochinonsystems Einfluß hat.

So zeigen Phenylsulfonylamino-substituierte p-Benzochinone gegen das p-Benzochinon ein erniedrigtes Mittelpunktspotential. Sie sind erheblich hydrolysebeständiger als die isomeren Hydrochinonsulfonamide, die gegenüber dem unsubstituierten p-Benzochinon ein erhöhtes Mittelpunktspotential aufweisen.

Tabelle 2:

Verbindung	Nr. der Verbin- dung	E_o' (mV)	E_i (mV)
1.4-Dihydroxy-N-phenyl-benzol- 2-sulfonamid	XXIV	698,5	14,5
1.4-Dihydroxy-N-(2-methyl-phenyl)- benzol-2-sulfonamid	XXV	690,5	15
1.4-Dihydroxy-N-(4-methyl-phenyl)- benzol-2-sulfonamid	XXVI	686,5	14
1.4-Dihydroxy-N-(2-chlor-phenyl)- benzol-2-sulfonamid	XXVII	692	14
1.4-Dihydroxy-N-(4-chlor-phenyl)- benzol-2-sulfonamid	XXVIII	692	15
1.4-Dihydroxy-N-(2-hydroxy-5- benzoyloxy-phenyl)-benzol-2- sulfonamid	XLI	468,5	15
1.4-Dihydroxy-N.N-diphenyl-benzol- 2.6-disulfonamid	XLVI	764	15,5
2.6-Bis-(p-tolyl-sulfonylamino)- hydrochinon	LV	480	14,5

E_o' : Mittelpunktspotential, gemessen im System Eisessig/
Ammoniumacetat mit der Graphitelektrode gegen die
gesättigte Kalomelektrode bei 20° C, "pH = $1,7 \pm 0,02$ "
und auf die Normalwasserstoffelektrode umgerechnet.

4.3.2. Redoxverhalten von Hydrochinonen mit Phenylsulfonylamino-Substituenten

Das Redoxverhalten von p-Benzochinonen mit $-NH-SO_2-R$ -Substituenten ist bisher nur in wenigen Arbeiten untersucht worden, da sich schon bei der präparativen Darstellung derartiger Systeme die Schwierigkeiten, die bei der potentiometrischen Titration verstärkt auftreten, abzuzeichnen beginnen. So lassen sich die Chinone unzersetzt in Eisessig/Wasser nur noch in der Kälte durch Oxydation darstellen. Bei Erwärmung tritt in Gegenwart von Wasser leicht Reaktion zu Hydroxyverbindungen ⁴⁶⁾ ein. Diese Reaktion kann sich während der Titration durch ständig fallende Potentiale bemerkbar machen. Für die potentiometrische Titration der Redoxsysteme XXXV, LIV und LVIII erwies sich jedoch das in früheren Arbeiten für oligomere Modellsysteme ¹³⁾ angewendete System Eisessig/Wasser (V/V 1:1) bei $pH = 1,3 \pm 0,02$ und $20^\circ C$ als noch recht günstig. Die Einstellzeiten für die Einzelpotentiale lagen bei der oxydativ mit $K_2Cr_2O_7$ durchgeführten Titration unter 10 Minuten (mV -Abfall $< 0,1 mV/10$ Minuten) und sind damit erheblich niedriger als bei vergleichbaren CH_2 -verknüpften Modellverbindungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammen mit dem Potential von zum Vergleich dienenden Hydrochinon aufgeführt.

4.3.2.1. Bivalente Systeme

Die potentiometrischen Titrationskurven der bivalenten, zweikernigen Hydrochinone XXXV und LIV verlaufen symmetrisch und unterscheiden sich in ihrer Form nicht von den Kurven bivalenter, methylenverknüpfter, zweikerniger Hydrochinone. Sie lassen sich damit mit Hilfe der in Kapitel 3.4.1. aufgeführten Nernst'schen Gleichung beschreiben bzw. berechnen.

Bei Vergleich der Mittelpunktspotentiale E_o' der in Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen XXXV und LIV mit dem des Hydrochinons kann man feststellen, daß bei Verbindung XXXV durch die einfache Phenylsulfonylamino-Substitution des Hydro-

chinonkerns das Mittelpunktspotential um 54 mV (und bei Verbindung LIV durch die zweifache Phenylsulfonylamino-Substitution des Hydrochinonkerns um etwa den doppelten Betrag, nämlich 102 mV) gegen das unsubstituierte Hydrochinon erniedrigt ist. Dies bedeutet, daß wie bei der Dibenzylsubstitution auch bei der Bis-(phenylsulfonylamino)-Substitution der Substituenteneinfluß auf das Redoxpotential des Hydrochinons sich additiv verhält. Die Indexpotentiale der Verbindungen XXXV und LIV von 13,5 und 14,0 mV weichen nur gering von dem berechneten Wert $E_1 = 13,9 \text{ mV}$ (20° C) ⁴⁶⁾ für ein bivalentes Redoxsystem ohne univalente Zwischenstufe ab.

4.3.2.2. Tetravalente Systeme

4.3.2.3. Redoxvorgang

Die Titrationskurven tetravalenter Systeme lassen sich nach G. Manecke ¹³⁾ beschreiben, wenn man annimmt, daß der Redoxvorgang in zwei bivalenten Schritten unter Einschaltung einer Zwischenstufe H_2Q_2 abläuft.



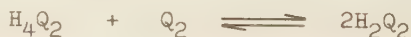
Die Nernst'sche Gleichung für diese zwei Schritte lautet:

$$E_1 = E_1' + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_2\text{Q}_2]}{[\text{H}_4\text{Q}_2]} \quad \text{und}$$

$$E_2 = E_2' + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Q}_2]}{[\text{H}_2\text{Q}_2]}$$

E_1' und E_2' sind die pH-abhängigen Mittelpunktspotentiale der Einzelvorgänge.

Das Massenwirkungsgesetz für die Bildungskonstante K der Zwischenstufe H_2Q_2



ergibt sich dann zu

$$K = \frac{[H_2Q_2]^2}{[H_4Q_2][Q_2]}$$

Mit Hilfe von K erhält man für die pH-abhängigen Mittelpunktspotentiale E_1' und E_2'

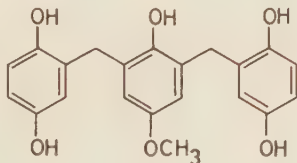
$$E_2' - E_1' = \frac{RT}{2F} \ln K$$

K wird aus den Indexpotentialen in bekannter Weise berechnet.

4.3.2.4. Auswertung der Titrationskurven

Für das tetravalente Redoxsystem LVIII (Tabelle 3) wurde bei 50 % Oxydation ein Potential von $E_{m1,3} = 420 + 248 \text{ mV}$ und ein Indexpotential $E_i = 19,5 \text{ mV}$ gefunden.

Die Mittelpunktspotentiale der bivalenten Einzelschritte lassen sich zu $E_1' = 403 + 248 \text{ mV}$ und $E_2' = 437 + 248 \text{ mV}$ errechnen. Mit der Bildungskonstanten der Zwischenstufe H_2Q_2 von $K = 13,93$ ergibt sich für das maximale Verhältnis der Zwischenstufe zur Gesamtkonzentration bei 50 % Oxydation ein Wert von 65 %. Das Indexpotential von $E_i = 19,5 \text{ mV}$ weicht von dem Indexpotential $E_i' = 15 \text{ mV}$, wie es für tetravalente, methylenverknüpfte Redoxsysteme gefunden wurde ¹³⁾, um 4,5 mV und von dem Indexpotential des tetravalenten Systems A ¹³⁾ um 1,4 mV ab.



A

Tabelle 3

Mittelpunktpotentiale von Hydrochinonen mit Phenylsulfonyl-amino-Substituenten, gemessen mit der Pt-Elektrode gegen die gesättigte Kalomelelektrode.

Verbindung	Nr.	E_0' (mV)	E_1' (mV)	E_2' (mV)	E_i (mV)
Hydrochinon		623	-	-	14
N-[1.4-Dihydroxy-phenyl-(2)]-benzolsulfonamid	XXXV	568,5	-	-	13,5
2.6-Bis-(phenylsulfonylamino)-hydrochinon	LIV	527	-	-	14
N.N-Bis-[1.4-dihydroxy-phenyl-(2)]-benzol-1.3-disulfonamid	LVIII'	588	651	679	19,5

E_0' : Mittelpunktpotentiale in Eisessig/wasser (V/V 1:1) bei 20° C, pH = 1,29 - 1,31, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode.

5. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, für Polykondensations-Redoxharze auf der Basis von Hydrochinon, Phenol, Formaldehyd 2.5-verknüpfte und cyclische Modellverbindungen darzustellen und durch potentiometrische Titration zu untersuchen, um die Einflüsse derartiger Anordnungen auf das Redoxverhalten festzustellen. Von Interesse war es ferner, durch eine übersichtliche Synthese zu ausschließlich in 2.5-Stellung durch Methylenbrücken verknüpften Redoxpolymeren zu gelangen.

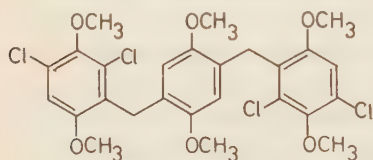
Weiter sollten neuartige, Sulfonamidbrücken enthaltende Redoxpolymere synthetisiert werden. An geeigneten Modellverbindungen war durch potentiometrische Titration zu untersuchen, inwieweit die Sulfonamidbrücke das Redoxpotential und die Stabilität des p-Benzochinonsystems beeinflusst.

Durch Reduktion von 2.5-Bis-(chlormethyl)-p-benzochinon konnte erstmalig das kondensationsfähige 2.5-Bis-(chlormethyl)-hydrochinon dargestellt und mit Hydrochinon bzw. 2.5-Dimethyl-hydrochinon zu in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid unlöslichen, in 2.5-Stellung verknüpften Polykondensaten kondensiert werden.

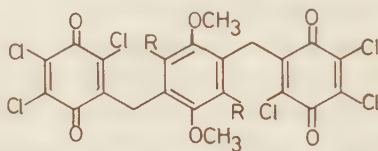
Bei Versuchen, weitere kondensationsfähige, chlormethylierte Hydrochinone als Ausgangsverbindungen für Redoxpolymere darzustellen, konnten nur die chlormethylierten Chinone 2.5-Bis-(chlormethyl)-3.6-dimethyl-p-benzochinon und Bi-[4-chlormethyl-benzochinon-(2.5)] isoliert werden. Die Reduktion zu den entsprechenden Hydrochinonen verlief nicht mehr einheitlich. Die Polykondensation gelang hier nicht mehr. Um zu cyclischen Modellverbindungen zu gelangen, wurde 2.6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methoxy-phenol mit p-Kresol kondensiert, es resultierte jedoch nur die Dreikernverbindung 2.6-Bis-(2-hydroxy-4-methyl-benzyl)-4-methoxy-phenol. Es wurde nun versucht, durch Nitrierung, Reduktion und Oxydation in ein schon bestehendes cyclisches System eine p-chinoide Gruppierung einzuführen. Bereits bei milden Nitrierungsbedingungen erfolgte jedoch schon eine Aufspaltung

des von Lindsey beschriebenen cyclischen Kondensats aus Brenzcatechindiäthyläther und Formaldehyd in 2.2'-Dinitro-4.4'.5.5'-tetraäthoxy-diphenylmethan (VIII) ein.

Als Modellverbindungen für die Kondensations-Redoxharze von G. Manecke ⁷⁾ wurden in Fortsetzung der Diplomarbeit die durch Methylenbrücken in 2.5-Stellung verknüpften, hexavalenten Dreikernhydrochinone X, XI und XII (Tabelle 4) durch Entmethylierung der Methyläther IX, XI'' und XIII synthetisiert.



IX



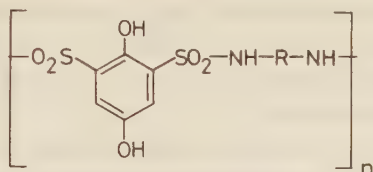
XI'': R = H XIII: R = CH₃

Hierbei war interessant, daß nur über die Chinon-, nicht aber Hydrochinonform der Verbindungen XI'' und XIII eine Entmethylierung zu erreichen war.

Zur Untersuchung des Redoxverhaltens der in Eisessig schwer löslichen Hydrochinone X, XI und XII (Tabelle 4) mußte das bisher für Redoxmessungen übliche Gemisch (Eisessig/Wasser, V/V 1:1, 20° C, pH = 1,3) durch ein neues Lösungsmittelgemisch ersetzt werden. Als geeignet erwies sich ein Aceton/Eisessig/Wasser-Gemisch (V/V 5:4:1).

Bei der Auswertung der Titrationskurven konnte bei dem Hydrochinon XII eine Stufenbildung in der Titrationskurve beobachtet werden. Eine von G. Manecke und H.-J. Förster ¹³⁾ beschriebene Auswertung des Kurvenverlaufes von hexavalenten Systemen ließ sich in guter Annäherung anwenden. Ein Unterschied des Redoxverhaltens von 2.5- und entsprechend 2.6-verknüpften dreikernigen Hydrochinonen konnte nicht beobachtet werden. Die kristallinen Chinone XIV, XV und XVI waren präparativ durch Oxydation der Hydrochinone X, XI und XII (Tabelle 4) mit K₂Cr₂O₇ zugänglich.

Neuartige, Sulfonamidbrücken enthaltende polymere Redoxsysteme der folgenden Struktur



wurden durch Lösungsmittelpolykondensation von Hydrochinon-2.6-disulfochlorid mit p-Phenylendiamin bzw. Hexamethylen-diamin in Tetramethylensulfon/2.6-Dimethyl-pyridin erhalten. Zur Untersuchung der Eigenschaften und Einflüsse der $-\text{SO}_2-\text{NH}$ -Substitution auf das Redoxverhalten des p-Benzochinon-Systems in derartig aufgebauten Systemen wurden niedermolekulare Modells-substanzen, in denen Hydrochinon einfach bzw. zweifach durch $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{R}$ -Gruppen substituiert ist, dargestellt und potentiometrisch untersucht.

Parallel hierzu wurden die isomeren $\text{R}-\text{SO}_2-\text{NH}$ -substituierten Hydrochinone dargestellt und ebenfalls potentiometrisch untersucht, um den Einfluß einer derartigen Umkehrung der $-\text{SO}_2-\text{NH}$ -Gruppierung auf das Redoxverhalten festzustellen.

Hydrochinonsulfonamide

Zur Darstellung der Hydrochinonsulfonanilide XXIV bis XXVIII und XLI wurde als Ausgangsverbindung 2.5-Diacetoxy-benzol-sulfochlorid eingesetzt, mit Anilinen in Pyridin kondensiert und zur Abspaltung der Estergruppen anschließend mit 2 n NaOH behandelt.

Um den Einfluß der zweifachen Substitution auf das Redoxpotential des Hydrochinons festzustellen, wurde ausgehend von dem bereits beschriebenen 2.6-Bis-(chlorsulfonyl)-hydrochinon und Anilin ferner das Hydrochinondisulfanilid XLVI dargestellt.

Bei der potentiometrischen Titration dieser Hydrochinon-sulfonamide zeigte sich, daß in wasserhaltigen Lösungsmitteln

eine Bestimmung der Mittelpunktspotentiale durch potentiometrische, kontinuierliche Titration nicht möglich war.

Schon in den Anfangsbereichen der Oxydation konnten wegen der wasserempfindlichkeit der Chinonform bei der potentiometrischen Titration in Eisessig/Wasser keine konstanten Potentiale festgestellt werden.

Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit Eisessig/Ammoniumacetat als neues Lösungsmittelgemisch und eine Graphitelektrode als MeBelektrode eingesetzt ⁴⁸). In diesem System konnten bei den Hydrochinonen XXIV -XXVIII und XLI (Tabelle 4) übereinstimmende Ergebnisse bei der Auswertung der Titrationskurven erzielt werden. Hierbei wurde festgestellt, daß das Mittelpunktspotential des Hydrochinons durch die einfache Substitution mit der $-SO_2-NH-R$ -Gruppierung ($R = \text{Phenyl, o-, p-Tolyl, o-, p-Chlor-phenyl}$) um 108 ± 3 mV und durch die zweifache Substitution um 183 mV erhöht wird. Der Einfluß von Methyl- bzw. Chlorsubstitution im benachbarten Phenylkern auf das Mittelpunktspotential des Hydrochinonkerns liegt bei den Verbindungen XXIV -XXVIII unter 4 mV. Das bivalente Hydrochinon XLI zeigt ein außergewöhnliches Redoxverhalten. Bei der Auswertung der Titrationskurve dieser Verbindung ergibt sich anstatt der auf Grund der $-SO_2-NH-R$ -Substitution erwarteten Erhöhung eine (gegen das Mittelpunktspotential des unsubstituierten Hydrochinons) Erniedrigung von 112,5 mV. Für dieses unterschiedliche Redoxverhalten konnte bisher noch keine befriedigende Erklärung gefunden werden.

Phenylsulfonylamino-substituierte Hydrochinone

Um festzustellen, ob die Phenylsulfonylamino-substituierten Chinone hydrolysebeständiger als die oben aufgeführten p-Benzochinonsulfonamide sind, wurden mehrere Modellverbindungen dieses Typs dargestellt.

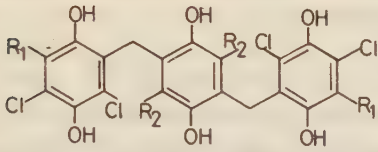
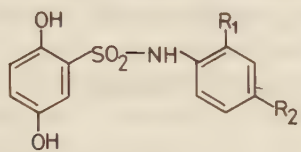
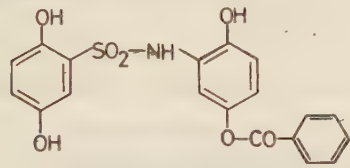
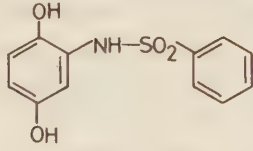
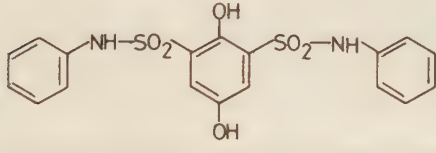
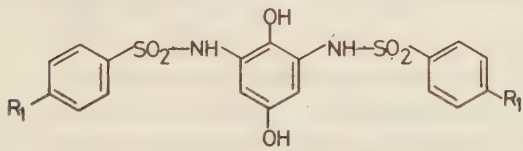
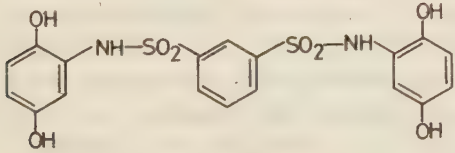
Ausgehend von 2-Amino-hydrochinon-4-benzoat und dem erstmalig dargestellten 2.6-Diamino-hydrochinon-4-benzoat wurden durch Kondensation mit Benzolsulfochlorid, p-Toluolsulfochlorid

bzw. m-Benzoldisulfochlorid und anschließender Verseifung der Schutzgruppe mit HCl/Äthanol die Hydrochinone XXXV, LIV und LVIII' (Tabelle 4) erhalten. Die durch die Phenylsulfonylamino-Gruppierung substituierten Hydrochinone XXXV, LIV und LVIII' zeigten sich in der oxydierten Form in wäßriger Lösung bei 20° C als stabil, so daß sich bei der potentiometrischen Titration in Eisessig/Wasser (V/V 1:1) noch keine Zersetzung der oxydierten Form durch fallende Potentiale bemerkbar machen konnte. Die Auswertung der symmetrisch verlaufenden Titrationskurven der bivalenten Systeme XXXV und LIV ergab, daß das Mittelpunktspotential des Hydrochinons bei Verbindung XXXV durch die einfache Phenylsulfonylamino-Substitution um 54 mV und bei Verbindung LIV durch die zweifache Phenylsulfonylamino-Substitution um etwa den doppelten Betrag, nämlich 102 mV gesenkt wird. Dies bedeutet, daß wie bei der Dibenzyl-Substitution auch bei der Bis-(phenylsulfonylamino)-Substitution der Substituenten-Einfluß auf das Redoxpotential des Hydrochinons sich additiv verhält. Die Indexpotentiale der Verbindungen XXXV und LIV lagen bei 13,5 bzw. 14 mV und entsprechen praktisch dem theoretischen Indexpotential für bivalente Systeme von 13,9 mV. Für das tetravalente Redoxsystem LVIII' wurde bei 50 % Oxydation ein Potential von $E_0' = 568,5$ mV und ein erhöhtes Indexpotential von 19,5 mV gefunden. Die Mittelpunktspotentiale der bivalenten Einzelschritte lassen sich zu $E_1' = 651$ mV und $E_2' = 679$ mV errechnen.

Bei dem stabilen, bivalenten System LV wurde in dem System Eisessig/Ammoniumacetat mit der Graphitelektrode für die Erniedrigung des Mittelpunktspotentials durch die zweifache Tolylsulfonylamino-Substitution ein Wert von 101 mV gefunden. Dieser Wert ist praktisch identisch mit dem in Eisessig/Wasser (V/V 1:1) gefundenen Wert von 102 mV bei der analog aufgebauten Verbindung LIV. Diese hohe Übereinstimmung beweist eindeutig die Leistungsfähigkeit der Graphitelektrode in dem neu eingesetzten, wasserfreien Medium Eisessig/Ammoniumacetat. Die Auswertung der Titrationskurven der untersuchten Modellsubstanzen hat weiterhin aufgezeigt, daß die Stellung der

Sulfonamidbrücke auf das Redoxverhalten und die Stabilität des p-Benzochinon-Systems von Bedeutung ist. So zeigen Phenylsulfonylamino-substituierte p-Benzochinone gegen das p-Benzochinon ein erniedrigtes Mittelpunktspotential. Sie sind erheblich hydrolysebeständiger als die isomeren Hydrochinonsulfonamide, die gegen das unsubstituierte p-Benzochinon ein erhöhtes Mittelpunktspotential aufweisen. Dies bedeutet weiterhin, daß ausgehend von z.B. 2.6-Diaminohydrochinon-4-benzoat bei der Kondensation mit Disulfochloriden, wie etwa Benzoldisulfochlorid, ein verhältnismäßig beständiges Polysulfonamid zu erwarten ist. Diese Polykondensation wurde in der vorliegenden Arbeit noch nicht durchgeführt. In der folgenden Tabelle 4 sind die in dieser Arbeit durch potentiometrische Titration untersuchten Hydrochinone aufgeführt. Die mit einem Kreuz versehene Verbindung XLVI ist in der Literatur schon beschrieben.

Tabelle 4

	R ₁	R ₂	Nr.
	H Cl Cl	H H CH ₃	X XI XII
	H CH ₃ H Cl H	H H CH ₃ H Cl	XXIV XXV XXVI XXVII XXVIII
			XLI
			XXXV
			XLVI ⁺)
	H CH ₃		LIV LV
			LVIII'

6. Experimenteller Teil

6.1. 2.5-Bis-(chlormethyl)-hydrochinon (I)

3,5 g (17 mMol) 2.5-Bis-(chlormethyl)-p-beñzochinon ²⁵⁾ werden in Äther gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Natriumdithionit behandelt. Die farblose Ätherphase wird abgetrennt und mit CaCl_2 getrocknet. Nach der Abdestillation des Äthers resultiert das reine Hydrochinon I.

Ausbeute 2,8 g $\hat{=}$ 79 % der Theorie. Zersetzungspunkt 100°C .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$ (207)	Ber.	46,40 % C	3,89 % H	34,25 % Cl
	Gef.	46,38 % C	3,87 % H	34,19 % Cl

6.2. 2.5-Bis-(chlormethyl)-3.6-dimethyl-p-benzochinon (II)

4,2 g (16 mMol) 2.5-Bis-(chlormethyl)-3.6-dimethyl-hydrochinondimethyläther werden in 120 cm^3 misessig. suspendiert und bei Zimmertemperatur mit 55 cm^3 HNO_3 konz. versetzt. Nach 5 Stunden Rühren wird mit wasser verdünnt, der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert und aus Ligroin/Benzol umkristallisiert. Ausbeute 2,9 g $\hat{=}$ 78 % der Theorie. Schmelzpunkt $114 - 116^\circ \text{C}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (233)	Ber.	51,53 % C	4,32 % H	30,43 % Cl
	Gef.	51,63 % C	4,58 % H	30,32 % Cl

6.3 4.4'-Bis-(chlormethyl)-2.2'.5.5'-tetramethoxy-biphenyl (III)

5 g (13,5 mMol) 2.2'.5.5'-Tetramethoxy-biphenyl werden in 20 ml Dioxan gelöst und unter Rühren mit einer Mischung aus 10 ml konz. HCl und 15 ml Formalin versetzt. Nach Sättigen des Gemisches mit HCl -Gas bei 0°C wird bei Zimmertemperatur 5 Stunden gerührt und über Nacht stehengelassen. Nach Verdünnen mit wasser wird abfiltriert und mehrmals aus Äthanol/Benzol umkristallisiert. Es werden Nadeln vom Schmelzpunkt $197 - 200^\circ \text{C}$ erhalten. Ausbeute 3,0 g $\hat{=}$ 44,2 % der Theorie.

$C_{18}H_{20}Cl_2O_4$ (371)	Ber. 58,23 % C	5,43 % H	19,22 % Cl
	Gef. 58,26 % C	5,20 % H	19,53 % Cl

6.4. Bi-[4-chlormethyl — benzochinon-(2.5)] (IV)

800 mg (2,16 mMol) Bis-chlormethylverbindung III werden in 45 cm³ Eisessig suspendiert und mit 20 cm³ konz. HNO₃ versetzt. Nach 1 Stunde Rühren bei Zimmertemperatur werden nochmals 45 cm³ Eisessig zugegeben und 1 Stunde auf 60° erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Ausbeute 380 mg $\hat{=}$ 57 % der Theorie. Schmelzpunkt 282° C (Zers.).

$C_{14}H_8Cl_2O_4$ (311)	Ber. 54,04 % C	2,59 % H	22,79 % Cl
	Gef. 54,10 % C	2,59 % H	23,04 % Cl

6.5 Polykondensate aus 2.5-Bis-(chlormethyl)-hydrochinon und Hydrochinon bzw. 2.5-Dimethyl-hydrochinon (V bzw. VI)

2,8 g (13,8 mMol) 2.5-Bis-(chlormethyl)-hydrochinon werden bei Zimmertemperatur in Eisessig oder Eisessig/Dioxan gelöst und mit 13,8 mMol Hydrochinon bzw. 2.5-Dimethyl-hydrochinon versetzt. Nach 3 - 4 Stunden Erwärmung auf 80 - 90° C fällt das Polykondensat als braunes Pulver an, das nach erschöpfen der Extraktion mit Äthanol in einer Ausbeute von 78 - 85 % der Theorie die für das Polykondensat berechneten Analysenwerte ergibt.

V	Ber. 68,84 % C	4,95 % H	VI	Ber. 70,57 C	5,92 H
	Gef. 68,92 % C	4,81 % H		Gef. 70,34 C	6,01 H

6.6. 2.6-Bis-(2-hydroxy-4-methyl-benzyl)-4-methoxy-phenol (VII)

1,48 g (10 mMol) 2.6-Dihydroxymethyl-4-methoxy-phenol werden in 10 g p-kresol gelöst und mit einigen Tropfen konz. HCl versetzt. Nach der Selbsterwärmung auf etwa 50° C wird auf 20° gekühlt und langsam mit Petroläther die Niederschlagsbildung der Kondensation vervollständigt. Die weißen Kristalle

zeigen nach dem Umkristallisieren aus Eisessig einen Schmelzpunkt von $176 - 178^{\circ} \text{C}$. Ausbeute $1,6 \text{ g} \hat{=} 4,76 \% \text{ d.Th.}$

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4$	(336)	Ber.	74,98 % C	5,99 % H
		Gef.	74,93 % C	5,38 % H

6.7. 2.2'-Dinitro-4.4'.5.5'-tetraäthoxy-diphenylmethan
(VIII)

1 g (1,84 mmol) der Dreiringverbindung VIII' werden in der Kälte in 30 cm^3 Eisessig gelöst und mit $15 \text{ cm}^3 \text{HNO}_3$ versetzt. Nach einstündigem Stehen bei 20°C wird auf Eis gegossen, der gelbe Niederschlag abfiltriert und aus Benzol/Äthanol umkristallisiert. Dieselbe Nitroverbindung entsteht bei der Nitrierung mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Acetanhydrid/Eisessig. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol zeigen die gelben Kristallblättchen einen Schmelzpunkt von $139 - 140^{\circ} \text{C}$. Ausbeute $450 \text{ mg} \hat{=} 55 \% \text{ der Theorie.}$

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8$	(434)	Ber.	58,07 % C	6,03 % H	6,45 % N
		Gef.	59,64 % C	6,13 % H	6,49 % N

6.8. 2.5-Bis-(2'.5'-dimethoxy-4'.6'-dichlor-benzyl)-
hydrochinondimethyläther (IX)

2 g (0,0044 Mol) 2.5-Bis-(chlormethyl)-hydrochinondimethyläther werden mit 36 g (0,087 Mol) 2.6-Dichlor-hydrochinondimethyläther innig vermischt und nach Zugabe von 200 mg ZnCl_2 2 Stunden bei $160 - 180^{\circ}$ geschmolzen. Nachdem die HCl-Entwicklung beendet ist, wird das Reaktionsgemisch in Methanol aufgenommen und mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wird in Äthanol/Benzol gelöst und mit Kohle gekocht. Beim Abkühlen kristallisieren Blättchen des Äthers aus. Nach Umkristallisation aus Äthanol/Benzol ergeben sich $2,08 \text{ g} \hat{=} 37 \% \text{ d.Th. des reinen Äthers vom Schmp. } 194 - 196^{\circ} \text{C}.$

6.9. 2.5-Bis-(2.5-dihydroxy-4.6-dichlor-benzyl)-hydrochinon
(X)

Unter Wasserausschluß und unter Stickstoff werden 1,82 g (3,55 mmol) Dreikernäther (Verbindung IX) in 50 ml trockenem Benzol gelöst und auf 70 - 80° erhitzt. Nun läßt man innerhalb von 15 Minuten 2,3 ml BBr_3 zutropfen. Anschließend wird 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und nach dem Abkühlen mit 25 ml Wasser versetzt. Das sich abscheidende Hydrochinon wird abfiltriert und über P_2O_5 , KOH und Paraffinschnitzeln getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser unter Zusatz von Natriumdithionit resultieren 1,08 g $\hat{=}$ 71 % d.Th. des reinen Produkts vom Schmelzpunkt 273° C (Zers.). Die präparativen Ergebnisse der analog entmethylierten Verbindungen XI und XII sind in Tabelle 5 aufgeführt.

6.10. 2.5-Bis-[2.3.5-trichlor-chinon-(1.4)-yl-(6)-methyl]-
3.6-dimethyl-hydrochinondimethyläther (XIII)

1 g Hydrochinon XII' wird in 50 cm³ siedendem Eisessig gelöst und portionsweise mit einer wäßrigen Lösung von 250 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ versetzt. Beim Abkühlen kristallisieren orangegefärbte Kristalle des Chinons aus. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Benzol ergeben sich 650 mg Chinon vom Schmelzpunkt 275° C (Zers.). Ausbeute = 66 % der Theorie. Ausgehend von den entsprechenden Hydrochinonen wurden ebenfalls nach diesem Verfahren die in Tabelle 5 aufgeführten Chinone XIV, XV und XVI dargestellt.

6.11. Polykondensat aus 2.5-Bis-(chlorsulfonyl)-hydrochinon
und Hexamethyldiamin bzw. p-Phenyldiamin (XVII bzw. XVIII)

Unter Feuchtigkeitsausschluß werden zu einer mit Reinststickstoff gespülten Lösung von 0,01 Mol des Amins in 50 ml Sulfolan und 2,5 ml 2.6-Dimethyl-pyridin innerhalb von 2 Stunden portionsweise 0,01 Mol 2.5-Bis-(chlorsulfonyl)-hydrochinon gegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei 80° wird

Tabelle 5

Verb. Nr.	Summenformel (Molgewicht)	Ber. % C Gef. % C	% H % H	% Cl % Cl	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
IX	$C_{26}H_{26}Cl_4O_6$ (576)	54,18 53,86	4,54 4,22	- -	194 - 196	37
X	$C_{20}H_{14}Cl_4O_6$ (492)	48,81 48,84	2,87 2,68	29,82 29,12	273 ⁺)	71
XI	$C_{20}H_{12}Cl_6O_6$ (561)	42,81 43,10	2,16 2,09	37,92 38,03	275 ⁺)	87
XII	$C_{22}H_{10}Cl_6O_6$ (589)	44,85 44,78	2,74 2,81	36,11 35,88	330 ⁺)	72,5
XIII	$C_{24}H_{16}Cl_6O_6$ (613)	47,02 47,05	2,63 2,75	34,70 34,88	275 ⁺)	66,6
XIV	$C_{20}H_8Cl_4O_6$ (486)	49,41 49,76	1,66 2,40	29,18 28,75	270 ⁺)	71
XV	$C_{20}H_6Cl_6O_6$ (555)	43,28 43,89	1,09 1,15	- -	234 ⁺)	75
XVI	$C_{22}H_{10}Cl_6O_6$ (583)	45,32 45,00	1,73 1,89	36,49 36,40	283 ⁺)	73

⁺) Zersetzung. Die Zersetzungspunkte wurden mit dem Mikro-Schmelzpunktsapparat nach Kofler bei schnellem Aufheizen der Probe bestimmt.

das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben und das ausfallende Polykondensat mit verdünnter Essigsäure und mehrmals mit kochendem Wasser gewaschen. Ausbeute 70 - 75 % d.Th.

XVII	Ber.	42,00 % C	2,54 % H	8,19 % N
	Gef.	41,33 % C	3,27 % H	7,00 % N

XVIII		41,20 % C	5,17 % H	8,00 % N	18,3 % S
		40,49 % C	4,71 % H	6,84 % N	15,1 % S

6.12. 1.4-Dimethoxy-N-phenyl-benzol-2-sulfonamid (XX)

2,5 g (10,4 mMol) 2.5-Dimethoxy-benzolsulfochlorid werden in 50 ml absolutem Äther gelöst und nach Zugabe von 2 g Anilin (21,5 mMol) 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das sich bildende Anilinhydrochlorid wird abfiltriert und der Äther abdestilliert. Ausbeute 2,72 g $\hat{=}$ 90 % d.Th., Schmelzpunkt (aus Ligroin/Benzol) 146 - 147° C.

$C_{14}H_{15}NO_4S$	Ber.	57,32 % C	5,15 % H	4,77 % N	10,93 % S
(293)	Gef.	57,76	5,23	4,76	10,84

6.13. 1.4-Diacetoxy-N-phenyl-benzol-2-sulfonamid (XXII)

1 g (3,42 mMol) Verbindung XX wird mit 5 g Pyridinhydrochlorid unter Zusatz von 5 Tropfen Eisessig 1,5 Stunden auf 170 - 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 90° werden 1,2 cm³ Acetanhydrid zugesetzt und weitere 30 Minuten auf 90° erhitzt. Die Acetylverbindung fällt nach Zusatz von Wasser und nach Abkühlen auf Zimmertemperatur aus. Ausbeute 1,1 g $\hat{=}$ 98 % d.Th., Schmp. 186 - 187° C (aus Ligroin/Benzol).

$C_{16}H_{15}NO_6S$	Ber.	55,00 % C	4,33 % H	4,06 % N
(349)	Gef.	55,28	4,21	3,71

6.14. 1.4-Dihydroxy-N-phenyl-benzol-2-sulfonamid (XXIV)

Eine Mischung aus 1,75 g (6 mMol) 2.5-Diacetoxy-benzolsulfochlorid, 615 mg Anilin (6,6 mMol) und 5 ml trockenem Pyridin wird 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehengelassen, mit Wasser

verdünnt und anschließend mit 2 n HCl behandelt. Das Rohprodukt wird abfiltriert und zur Verseifung der Acetylgruppen in 20 ml 1 n NaOH gelöst und 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter HCl fällt das Sulfonamid kristallin aus. Ausbeute 1,45 g $\hat{=}$ 92 % d.Th., Schmp. 142 - 143° C (aus Benzol). Nach einem analogen Verfahren wurden die Verbindungen XXV bis XXVIII dargestellt. Die präparativen Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

6.15. N-(o-Chlorphenyl)-p-benzochinon-2-sulfonamid (XXXII)

200 mg (0,67 mMol) des Hydrochinons XXVII werden in 50 ml Wasser gelöst, mit 1 ml konz. HCl angesäuert und bei 0° C mit einer Lösung von 150 mg K₂Cr₂O₇ in 10 ml Wasser versetzt. Das sofort ausfallende Chinon wird abfiltriert und aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 180 mg $\hat{=}$ 90 % d.Th., Schmp. 152 - 154° C (Zers.). Die Verbindungen XXIX bis XXXIII wurden nach einem analogen Verfahren dargestellt. Die präparativen Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

6.16. N-[1-Hydroxy-4-benzoyloxy-phenyl-(2)]-benzolsulfonamid (XXXIV)

Zu einer Lösung von 2,4 g (10 mMol) 2-Amino-hydrochinon-4-benzoat in 20 ml trockenem Aceton werden 1,76 g (10 mMol) Benzolsulfochlorid und 2,5 ml Pyridin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 45 Minuten zum Sieden erhitzt und anschließend das Aceton abdestilliert. Der Rückstand wird mit 2 n HCl und verdünnter NaHCO₃-Lösung gewaschen und über P₂O₅ und KOH getrocknet. Ausbeute 2,3 g $\hat{=}$ 62 % d.Th., Schmp. 177 - 178° C (aus Benzol).

C ₁₉ H ₁₅ NO ₅ S (369)	Ber.	61,78 % C	4,09 % H	3,79 % N
	Gef.	61,99 % C	3,92 % H	3,78 % N

Tabelle 6

Verb. Nr.	Summenformel (Molgewicht)	Ber. % C Gef. % C	% H % H	% N % N	Schmelzpunkt (° C)
XXIV	$C_{12}H_{11}NO_4S$ (265,3)	54,33 54,06	4,18 4,08	5,28 5,10	142-143
XXV	$C_{13}H_{13}NO_4S$ (279,3)	56,00 55,82	4,69 4,62	5,01 4,96	153-154
XXVI	$C_{13}H_{13}NO_4S$ (279,3)	56,00 55,76	4,69 4,85	5,01 4,93	176-178
XXVII	$C_{12}H_{10}ClNO_4S$ (299,7)	48,08 47,94	3,36 3,28	4,67 4,64	167-169
XXVIII	$C_{12}H_{10}ClNO_4S$ (299,7)	48,08 47,95	3,36 3,38	4,67 4,64	154-155,5
XXIX	$C_{12}H_9NO_4S$ (263,3)	57,74 55,02	3,44 3,83	5,32 5,02	190-193 ⁺)
XXX	$C_{13}H_{11}NO_4S$ (277,3)	56,30 56,17	3,99 3,82		133-134 ⁺)
XXXI	$C_{13}H_{11}NO_4S$ (277,3)	56,30 56,27	3,99 3,73		165-170 ⁺)
XXXII	$C_{12}H_8ClNO_4S$ (297,7)	48,41 48,64	2,70 2,74		152-154 ⁺)
XXXIII	$C_{12}H_8ClNO_4S$ (297,7)	48,41 48,15	2,70 2,91		198-200 ⁺)

⁺) Zersetzung. Die Zersetzungspunkte wurden mit dem Mikroschmelzpunktsapparat nach Kofler bei schnellem Aufheizen der Probe bestimmt.

6.17. N-[1.4-Dihydroxy-phenyl-(2)]-benzolsulfonamid (XXXV)

1,25 g (3,4 mMol) Verbindung XXXIV werden in einer Mischung von 15 ml Äthanol und 15 ml konz. HCl gelöst und 2 bis 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt, abfiltriert und unter Zusatz von Aktivkohle aus Benzol/Aceton umkristallisiert. Ausbeute 800 mg $\approx$ 89 % d.Th., Schmelzpunkt 196 bis 198° C unter Zersetzung.

$C_{12}H_{11}NO_4S$	(265)	Ber.	54,33 % C	4,18 % H	5,28 % N
		Gef.	53,86	4,04	5,12

Di-O-Acetylderivat (XXI): Schmp. 134 - 136° C.

6.18. N-[p-Benzochinoyl-(2)]-benzolsulfonamid (XXXVI)

Bei 0° C wird eine Lösung von 1 g (3,8 mMol) Verbindung XXXV in 40 ml 50 %igem Äthanol mit 10 ml einer wäßrigen $FeCl_3$ -Lösung (4,39 g $FeCl_3$ enthaltend) versetzt. Das sofort ausfallende Chinon wird abfiltriert und aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 90 % d.Th., Schmp. ca. 138-140° C.

$C_{12}H_9NO_4S$	(263)	Ber.	54,74 % C	3,44 % H	5,32 % N
		Gef.	55,0	3,38	5,07

6.19. 1.4-Dimethoxy-N-(1-hydroxy-4-benzoyloxy-phenyl)-benzol-2-sulfonamid (XXXVII)

In 50 cm³ absolutem Äther werden unter Zusatz von 505 mg (5 mMol) Triäthylamin 1,19 g (5 mMol) 2.5-Dimethoxy-benzol-sulfochlorid und 1,15 g (5 mMol) 2-Amino-hydrochinon-4-benzoat gelöst und 1 Stunde zum Sieden erhitzt.

Ausbeute 1,9 g $\approx$ 80 % der Theorie, Schmelzpunkt 134 - 136° C (aus Benzol/Ligroin).

$C_{21}H_{19}NO_7S$	(429)	Ber.	58,73 % C	4,46 % H	3,26 % N
		Gef.	58,85 % C	4,51 % H	3,26 % N

6.20. 1.4-Diacetoxy-N-(2-hydroxy-5-benzoyloxy-phenyl)-benzol-2-sulfonamid (XXXVIII)

Darstellung aus 1,6 g (5,5 mMol) 2.5-Diacetoxy-benzolsulfochlorid und 1,26 g (5,5 mMol) 2-Amino-hydrochinon-4-benzoat und absolutem Äther unter Zusatz von 600 mg Triäthylamin als Protonenakzeptor. Ausbeute 2,3 g $\approx$ 68 % der Theorie.

Schmelzpunkt 148 - 150° C (aus Benzol/Ligroin).

$C_{23}H_{19}NO_9S$	Ber.	56,89 % C	3,94 % H	2,88 % N	6,60 % S
(485)	Gef.	56,89	4,02	2,96	6,49

6.21. Verseifung von 1.4-Diacetoxy-N-(2-hydroxy-5-benzoyloxy-phenyl)-benzol-2-sulfonamid

1 g (2,5 mMol) des Sulfonamids XXXVIII wird in einem Gemisch aus 30 ml Äthanol, 10 ml konz. HCl und 10 ml Wasser gelöst und 40 Minuten am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem schonenden Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer nimmt man den Rückstand in heißem Wasser oder in Eisessig/Wasser auf. Beim Abkühlen kristallisieren feine Nadelchen des Hydrochinons XLI aus. Schon nach zweimaligem Umkristallisieren aus reinem Wasser zeigt das Hydrochinon einen konstanten Schmelzpunkt von 164 - 165° C. Ausbeute 85 % d.Th.

Dasselbe Hydrochinon XLI resultiert bei der Verseifung mit 20 %iger H_2SO_4 /Aceton. Bei der Verseifung mit konz. HCl/Äthanol lassen sich nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Versetzen mit wäßriger $K_2Cr_2O_7$ -Lösung nur geringe Mengen des Chinons XXXIX isolieren.

XLI	$C_{19}H_{15}NO_7S$	Ber.	56,85 % C	3,76 % H	3,49 % N
	(401)	Gef.	56,68	3,82	3,49
		Ber.			7,97 % S
		Gef.			8,52 % S

XXXIX	$C_{12}H_7NO_6S$	(293)	Ber.	49,15 % C	2,41 % H
			Gef.	48,85 % C	2,43 % H

6.22. 5-Hydroxy-2-methoxy-benzolsulfochlorid (XLII)

Unter starkem Rühren werden bei Zimmertemperatur in 50 cm³ Chlorsulfonsäure portionsweise 6 g (48 mMol) Hydrochinon-monomethyläther eingetragen. Nach Beendigung der starken HCl-Entwicklung wird 2 Stunden auf 40° erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und unter Rühren in Eis/Wasser getropft. Das anfallende klebrige Produkt wird getrocknet und in heißem Ligroin aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisieren schwach gelbliche Kristalle des Sulfochlorids aus. Ausbeute 2,7 g $\hat{=}$ 25,2 % der Theorie, Schmelzpunkt 78 - 79° C und 85 - 86° C.

C ₇ H ₇ ClO ₄ S	Ber.	37,76 % C	3,16 % H	15,92 % Cl
(222)	Gef.	37,41	3,49	16,17

6.23. 5-Acetoxy-2-methoxy-benzolsulfochlorid (XLIII)

Darstellung aus 1,2 g (5,4 mMol) Verbindung XLII und überschüssigem Acetylchlorid durch zweistündiges Erwärmen auf dem Wasserbad. Ausbeute 1,3 g $\hat{=}$ 91 % d.Th., Schmp. 86 - 87° C (aus Ligroin).

C ₉ H ₉ ClO ₅ S	Ber.	41,22 % C	3,42 % H	13,40 % Cl
(264)	Gef.	41,03	3,57	15,73

6.24. 4-Acetoxy-1-methoxy-N-(p-chlorphenyl)-benzol-2-sulfonamid (XLIV)

Durch Kondensation von 450 mg (1,7 mMol) Verbindung XLIII und 445 mg (3,5 mMol) p-Chlor-anilin in absolutem Äther. Ausbeute 450 mg $\hat{=}$ 75 % d.Th., Schmp. 182 - 184° C.

C ₁₅ H ₁₄ ClNO ₅ S	Ber.	50,63 % C	3,96 % H	3,93 % N	9,96 % Cl
(355,8)	Gef.	50,63	4,08	3,89	10,12

6.25. 2.6-Bis-(chlorsulfonyl)-hydrochinon (XLV)

In 400 g Chlorsulfonsäure werden bei Zimmertemperatur 20 g Hydrochinon portionsweise eingetragen, wozu etwa eine Stunde benötigt wird. Danach erhitzt man ca. 3 Stunden auf 80 - 90°, läßt das grünlich gefärbte Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur abkühlen und tropft es in 300 cm³ eisgekühlte HCl. Das sich zunächst klebrig, dann kristallin abscheidende Disulfochlorid wird auf einem Tonteller abgetropft und über KOH und P₂O₅ getrocknet. Zur Reinigung wird in trockenem CHCl₃ gelöst und mit der fünffachen Menge absolutem Ligroin versetzt. Im Tiefkühlschrank scheiden sich nach mehreren Stunden gut ausgebildete Kristalle des Disulfochlorids vom Schmelzpunkt 113 - 114° C ab. Diacetylderivat XLVIII Schmp. 151 - 155° C (Benzol/Ligroin).

Analysenergebnisse von XLVIII:

C ₁₀ H ₈ Cl ₂ O ₈ S ₂	Ber. 30,70 %C	2,06 %H	18,13 %Cl	16,39 %S
(391)	Gef. 31,09	2,04	17,93	16,73

6.26. 1.4-Dihydroxy-N.N-diphenyl-benzol-2.6-disulfonamid (XLVI)

Bei Verseifen des Diacetylderivates XLVII mit verdünnter HCl in Äthanol oder verdünnter NaOH entsteht das Hydrochinon XLVI. Der Schmelzbereich und die Analysenergebnisse sind identisch mit dem Kondensat, das bei der direkten Kondensation von 2.6-Bis-(chlorsulfonyl)-hydrochinon mit Anilin in ätherischer Lösung erhalten wurde. Das aus verdünntem Eisessig in langen Nadeln kristallisierende Hydrochinon begann bei 96° C langsam zu erweichen. Bei der Oxydation mit K₂Cr₂O₇ entstand ein tiefrotes Chinon (XLVI').

XLVI C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₆ S ₂	Ber. 51,42 % C	3,83 % H	6,66 % N
(420,5)	Gef. 51,49	3,75	6,47

6.27. 1.4-Diacetoxy-N.N-diphenyl-benzol-2.6-disulfonamid (XLVII)

Eine Mischung aus 400 mg 2.6-Bis-(chlorsulfonyl)-hydrochinon-diacetat und 200 mg Anilin wird unter Stickstoffatmosphäre

mit 10 ml absolutem Pyridin versetzt und 15 Minuten auf 60° erhitzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht wird das Kondensat mit verdünnter HCl ausgefällt und aus Benzol/Ligroin umkristallisiert. Schmelzpunkt 105 - 110°C (unter langsamem Erweichen), Ausbeute an Rohprodukt 88 % der Theorie.

6.28. 2.6-Diamino-hydrochinon-4-benzoat (LI)

4,8 g (19,7 mMol) 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-benzoat werden in 700 ml Äthanol gelöst und mit mehreren Portionen einer gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumdithionit versetzt. Nach Beendigung der Reduktion werden 650 ml Äthanol abdestilliert und zur Ausfällung des Diamins mit 100 ml Wasser versetzt. Aus verdünntem Äthanol erhält man reinweiße Plättchen der Diaminoverbindung, die sich > 150°C zersetzen.

Ausbeute 2,6 g = 68,5 % der Theorie.

Acetylderivat LII: Schmelzpunkt 165 - 166° C (Eisessig).

LI	$C_{13}H_{12}N_2O_3$ (244)	Ber. 63,92 % C Gef. 63,97	4,95 % H 5,03	11,47 % N 11,37
LII	$C_{19}H_{18}N_2O_6$ (370)	Ber. 61,62 % C Gef. 61,48	4,89 % H 4,97	7,56 % N 7,47

6.29. Kondensation von 2.6-Diamino-hydrochinon-4-benzoat (LI) mit Benzolsulfochlorid bzw. p-Toluolsulfochlorid.

860 mg (3,53 mMol) der Diaminoverbindung LI und 1,25 g (7,1 mMol) Benzolsulfochlorid werden unter Reinststickstoff bei 5° mit 20 ml absolutem Pyridin versetzt. Nach fünfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird mit verdünnter HCl das Kondensat LIII ausgefällt und aus Äthanol/wasser umkristallisiert. Ausbeute 1,1 g = 59 % d.Th., Schmp. 207 - 210°C (Benzol). Die Analysenwerte sind in Tabelle 7 aufgeführt.

6.30. Verseifung der Benzoessäureestergruppe

1,1 g des Sulfonamids LIII werden 2 - 3 Stunden in 20 %iger HCl/Äthanol zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus verdünntem Eisessig/Wasser umgefällt und zur Reinigung zunächst mit wäßriger $K_2Cr_2O_7$ /Eisessig-Lösung zum entsprechenden Chinon LVI oxidiert und in Äther mit wäßriger Natriumdithionit-Lösung wieder zum Hydrochinon LIV reduziert. In analoger Reaktionsfolge wurden die Hydrochinone LV und LVIII' und die entsprechenden Chinone LVII und LVIII dargestellt. Die präparativen Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7

Verb. Nr.	Summenformel (Molgewicht)	Ber. Gef.					Schmp. (°C)	Ausb. (%)
		% C	% H	% N	% S			
LI	$C_{25}H_{20}N_2O_7S_2$ (524,6)	57,23 57,15	3,84 3,81	5,34 5,35	-	207- 210	59	
LIV	$C_{18}H_{16}N_2O_6S_2$ (420,5)	51,42 51,40	3,83 4,03	6,66 6,77	-	198- 200	70,5	
LV	$C_{18}H_{14}N_2O_6S_2$ (418,5)	51,67 51,40	3,37 3,47	6,69 6,97	15,32 15,30	280 ⁺)	62	
LVI	$C_{20}H_{20}N_2O_6S_2$ (448,5)	53,56 53,29	4,49 4,79	6,25 6,18	14,30 14,42	234- 136	74	
LVII	$C_{20}H_{18}N_2O_6S_2$ (446,5)	53,80 53,96	4,06 4,17	6,27 6,20	-	285 ⁺)	58,6	
LVIII	$C_{18}H_{12}N_2O_8S_2$ (448,5)	48,21 48,40	2,69 2,68	6,24 6,04	-	217- 220	89,7	

⁺) Zersetzung. Die Zersetzungspunkte wurden mit dem Mikro-Schmelzpunktsapparat nach Kofler bei schnellem Aufheizen der Probe bestimmt.

7. Potentiometrische Titration

Die Titrationsapparatur bestand aus einer Meßzelle, die mit einem Titriermantel und 5 Schliffkernen für 2 Platin- bzw. Graphit-Elektroden, 1 Kaliumchlorid-Brücke, 1 Gaseinleitung und 1 Bürette mit Gasableitung versehen war. Der zur Spülung verwendete Lampenstickstoff der Firma Osram wurde über eine Waschflasche geleitet, die das zur Messung verwendete Lösungsmittelgemisch enthält. Die Temperatur konnte mittels eines Wasserumlaufthermostaten auf $20^{\circ} \pm 0,2^{\circ} \text{ C}$ konstant gehalten werden.

Die Potentialmessung erfolgte mit einem pH-Meter der Firma Knick (0,2 mV Ablesegenauigkeit) an 2 blanken Platinelektroden bzw. Graphitelektroden (Graphit EK586, Ringsdorf-Werk, Bad Godesberg). Die Platinelektroden wurden nach den Angaben von W. Kordatzki mit einer 80° warmen Schwefelsäure/ KNO_3 -Mischung gereinigt.

7.1. Graphit-Elektrode

Die Graphitelektrode bestand aus einem Graphitzylinder ($\varnothing$ 3 mm, Oberfläche $\approx 75 \text{ mm}^2$), der mit Hilfe eines Elkosilschlauches ($\varnothing$ 2,5 mm, Firma Elkoflex, Berlin-Spandau) in eine Glashülse genau eingepaßt war. Die Ableitung erfolgte über einen Hg-Kontakt und einen abgeschirmten Pt/Cu-Draht.

7.2. Molgewichtsbestimmung

Die Molgewichtsbestimmungen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma Mechrolab Inc., Mountains View, Calif., in DMF bei 100° C durchgeführt.

7.3. Redoxkapazität

Ca. 300 mg des mit einer FeCl_3 -Lösung vorbehandelten Harzes wurden in einem Glasgefäß, das mit Stopfen und Bunsenventil versehen war, mit etwa 150 mg NaBH_4 in 20 ml 1 n KOH unter

Stickstoff reduziert. Nach 1 Tag wurde das reduzierte Harz mit 2 n H_2SO_4 gewaschen und nochmals mit 50 mg NaBH_4 in 10 ml 1 n KOH behandelt. Das überschüssige Boranat wurde nach 2 Tagen mit 2 n H_2SO_4 vorsichtig zersetzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Hierauf wurde unter einem ständigen Stickstoff-Strom mit 0,1 m $\text{NH}_4\text{Fe(III)}-(\text{SO}_4)_2$ in 2 n H_2SO_4 versetzt. Innerhalb von 28 Tagen wurde die Oxydationslösung mehrmals erneuert und das gebildete Fe^{2+} manganometrisch titriert.

Ich danke Frl. S. Heydolph und Herrn Dr. D. Rewicki für die Aufnahme und Interpretation von NMR-Spektren, Frl. U. Meyer und Herrn Dr. H.-J. Förster für die Massenspektren.

8. Literaturverzeichnis

- 1) J. H. UPDEGRAFF, H. G. CASSIDY, J. Amer. Chem. Soc. 71 (1949) 407.
- 2) A. ETIENNE, G. IZORET, F. MORITZ, C. R. hebdomadaire des Seances Acad. Sci. 249 (1959) 708.
- 3) M. FERNANDEZ-REFOJO, YUE-LIANG PAN, K. A. KUN, H. G. CASSIDY, J. org. Chem. 25 (1960) 416.
- 4) G. MANECKE, G. BOURWIEG, Makromol. Chem. 99 (1966) 175.
- 5) G. MANECKE, W. STORCK, Makromol. Chem. 75 (1964) 159.
- 6) G. MANECKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 189.
- 7) G. MANECKE, Ch. BAHR, Naturwissenschaften 44 (1957) 260. Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62 (1958) 311, Ch. Bahr Dissertat., Berlin 1958.
- 8) S. E. HUNT, A. S. LINDSEY, J. Chem. Soc. (London) 1962, 4550.
- 9) M. L. B. RAO, B. MUKERJEE, S. E. PALIT, Chem. and Ind. 1961, 145.
- 10) B. SANSONI, Dissertat. München 1956.
- 11) W. KERN, R. C. SCHULZ, Angew. Chem. 69 (1957) 153.
- 12) K. A. KUN, J. Polymer. Sci. Part AB (1965) 1833.
- 13) G. MANECKE et al., Makromol. Chem. 52 (1962) 147. ibid. 96 (1966) 1, ibid. 105 (1967) 59, ibid. 105 (1967) 73, ibid. 108 (1967) 198.
- 14) R. E. MOSER und H. G. CASSIDY, J. org. Chem. 30 (1965) 2602.
- 15) S. E. HUNT und A. S. LINDSEY, Chem. and Ind. 1961, 1272.

- M. E. PEOVER und A. S. LINDSEY, Chem. and Ind. 1961, 1273. S. E. HUNT und A. S. LINDSEY, J. Chem. Soc. (London) 1962, 4550. A. S. LINDSEY, M. E. PEOVER und N. S. SAVILL, J. Chem Soc. (London) 1962, 4558. A. S. LINDSEY, J. appl. Chem. 1965, 161.
- 16) D. J. CRAM und A. C. DAY, J. org. Chem. 4 (1966) 1227.
- 17) G. MANECKE und G. BOURWIEG, Chem. Ber. 92 (1959) 2958, *ibid.* 95 (1962) 1413, *ibid.* 96 (1963) 2013.
- 18) K. A. KUN und H. G. CASSIDY, J. Polymer Sci. 56 (1962) 83. M. HASHIMOTO, K. UNO und H. G. CASSIDY, *ibid.* A-1, 5 (1967) 993.
- 19) G. MANECKE und W. STORCK, Chem. Ber. 94 (1961) 300.
- 20) G. MANECKE, G. RAMLOW und W. STORCK, Chem. Ber. 100 (1967) 836.
- 21) L. D. TAYLOR, J. appl. Polymer Sci. 6 (1962) 513.
- 22) A. A. BERLIN und N. G. MATVEEVA, Vysokomolekul. Soedin 1 (1959) 1643.
- 23) J. H. SPINNER, J. YANNOPOULOS und W. METANOMSKI, Canad. J. Chem. 39 (1961) 1519. J. H. SPINNER, W. D. RAPER und W. METANOMSKI, *ibid.* 41 (1963) 483. J. H. SPINNER, H. P. KASSERRA und W. METANOMSKI, *ibid.* 42 (1964) 554.
- 24) H.-J. BEYER, Dissertation, Berlin 1969. L. SUCHOMELOVÁ, J. ZYKA, J. Electrochem. Chem. 5 (1963) 57.
- 25) G. SCHILL, Annalen 691 (1966) 79 - 87.
- 26) B. T. HAYES, R. F. HUNTER, J. appl. Chem. 8 (1958) 743.
- 27) J. NIEDERL und H. J. VOGEL, J. Amer. chem. Soc. 62 (1940) 2512.
- 28) H. ERDTMAN, F. HAGLID, R. RYHAGE, Acta Chimica Scand. Vol. 18 (1964) 1249.

- 29) A. S. LINDSEY, J. Chem. Soc. (1965) 1685.
- 30) J. NIEDERL und H. J. VOGEL, J. Amer. chem. Soc. 65 (1943) 629.
- 31) W. KERN und W. THOMA, Makromol. Chem. 11 (1953) 10.
- 32) W. KERN und K. J. RAUTERKUS, Makromol. Chem. 28 (1958) 221, ibid. 16 (1955) 89, 108.
- 33) S. A. SUNDET, W. A. MURPHEY und S. B. SPECK, J. Polymer Sci. 40 (1959) 389.
- 34) S. L. KWOLEK und P. W. MORGAN, J. Polymer Sci. A, 3 (1964) 2693.
- 35) F. E. ARNOLD, S. CANTOR und C. S. MARVEL, J. Polymer Sci. A, 5 (1967) 553.
- 36) Dr. FRIEDRICH MOTH IN HOUBEN-WEYL, Methoden der org. Chemie Bd. IX, 599.
- 37) H. E. UNGNADE, K. ZILCH, J. org. Chem. 16 (1951) 64.
- 38) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften.
- 39) M. E. HULTQUIST, J. Amer. chem Soc. 73 (1951) 2558.
- 40) R. M. SCRIBNER, J. org. Chem. 31 (1966) 3671.
- 41) R. ADAMS und J. H. LOOKER, J. Amer. chem. Soc. 93 (1951) 1147.
- 42) D. H. R. BARTON, W. H. LINNELL und N. SENIOR, Quart. J. Pharm. Pharmacol. 17 (1944) 325.
- 43) G. WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst. J. A. Barth-Verlag, Leipzig 1948.
- 44) O. LITVAY, E. RIESZ, LEO LANDAU, Chem. Ber. 62 (1929) 1867.
- 45) A. QUILICO, Gazz. chim. ital. 57 (1929) 783.
- 46) L. F. FIESER und M. A. PETERS, J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 793. J- E. LU VALLE et al., The chemistry of quinones. U.S. Department of Commerce, Office of Technical Services. PB Report No. 137874, washington 1958.
- 47) D. B. JULEAN und W. R. RUBY, J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) 4719.

- 48) G. MANECKE, H.-J. BEYER, R. MÖLLEKEN, J. Electroanalyt. Chem. Interfacial Electrochem, Amsterdam, (im Druck).
- 49) W. M. CLARK, Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems, Williams and Wilkins Comp., Baltimore 1960.
- 50) F. J. MILLER, Anal. Chem. 35 (1963) 929.
- 51) F. W. STEUBER und K. DIMROTH, Chem. Ber. 99, I, 258.
- 52) W. KORDATZKI, Archiv der Pharmazie 286 (1953) 43.

L e b e n s l a u f

Am 8. Juli 1937 wurde ich, Reiner Mölleken, als Sohn des Justizsekretärs August Mölleken und seiner Ehefrau Emmi, geb. Doliwa, in Duisburg-Ruhrort geboren. Im Jahre 1940 wurde unsere Familie nach Ehingen/Donau evakuiert. Dort besuchte ich von 1943 bis 1957 die Volksschule und das Gymnasium, wissenschaftlicher Zweig. Im Sommersemester 1957 wurde ich an der Universität Tübingen mit dem Hauptfach Chemie immatrikuliert. Nach bestandenen Vordiplomexamen wechselte ich zur Freien Universität Berlin über und legte im Wintersemester 1965 die Diplomprüfung in Chemie ab, nachdem ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke meine Diplomarbeit "Über einige polymer- und molekulareinheitliche Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd-Kondensate" angefertigt hatte. Im gleichen Semester begann ich mit den Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation.

